

Erzeugung, Analyse und Manipulation von Systemen mit spin-aufgespaltenen Zuständen

von der Fakultät für Physik genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Claudius Klein,

geboren am 27. August 1985
in Duisburg

UNIVERSITÄT DUISBURG-ESSEN

Datum der Disputation: 8. Juli 2015
Erstgutachter: Prof. Dr. M. Horn-von Hoegen
Zweitgutachter: Prof. Dr. W.-G. Schmidt

Freude am Schauen und Begreifen ist die schönste Gabe der Natur.

Albert Einstein

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt, alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht und diese Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt habe.

Duisburg, den 27. Februar 2015

Zusammenfassung

Diese Arbeit thematisiert die Herstellung und Manipulation von Systemen mit spin-aufgespaltenen Oberflächenzuständen. In einer hochauflösenden SPA-LEED-Studie wird das Wachstum von Bi_2Se_3 untersucht. Es wird gezeigt, dass dünne Bi_2Se_3 -Filme innerhalb der ersten sechs Quintupel-Lagen (QL) verspannt mit einer vergrößerten Gitterkonstante aufwachsen. Dabei wächst bereits die erste QL epitaktisch. Durch die van-der-Waals-Bindung zwischen den einzelnen QL können diese aufeinander gleiten. Die Filme mit der geringsten Verspannung werden auf einem $\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -terminierten Si(111)-Substrat bei $T = 250^\circ\text{C}$ erzeugt und haben für unverspannte Schichten eine laterale Gitterkonstante von $a = 4,136 \text{ \AA}$. Durch *ex-situ* XRD-Messungen wird die vertikale Gitterkonstante zu $c = 28,559 \text{ \AA}$ bestimmt. Über die Temperaturabhängigkeit der Beugungsintensität kann für Bi_2Se_3 eine Oberflächen-Debye-Temperatur von $T_{\text{Debye}} = 89 \text{ K}$ ermittelt werden.

Nachdem das Wachstum von Bi(111) auf Si(001)-Substraten etabliert ist, wird das Wachstum auf Si(111) optimiert und charakterisiert. Die so gewachsenen Bi(111)-Filme haben Terrassengrößen, die nur durch die Fehlneigung der Probe bestimmt sind. Der Großteil der Ladungsträger befindet sich in Bi-Filmen im Oberflächenzustand. Durch die gezielte Deposition einzelner Bi-Adatome wird der Streuquerschnitt eines einzelnen Bi-Atoms zu $\sigma = 4 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ bestimmt. Es zeigt sich in LT-STM-Messungen, dass der Streuquerschnitt einzelner Bi-Adatome und kleiner Inseln identisch ist. Die Ladungsträger werden an strukturellen Defekten, wie einer Stufenkante, gestreut und bilden stehende Wellen. Die gemessenen charakteristischen Periodizitäten liegen auf der Bi(111)-Terrasse für $E = 1 \text{ meV}$ bei etwa $\lambda_F \approx 4 \text{ nm}$. Vor- und Rückwärtsstreuung können identifiziert werden.

Bei der Verwendung anderer Adsorbat-Systeme wird erstmals ein barrierefreier Einbau von 3d-Übergangsmetallen in die Bi(111)-Oberfläche beobachtet. Durch LT-STM Messungen wird für Co, Fe, Ni und Cu bestätigt, dass diese barrierefrei bei $T = 5 \text{ K}$ in den Film eindringen und gebunden werden. Ein, nur nahe der Fermienergie sichtbares, dreizähliges Streupattern von mehr als 10 nm Durchmesser wird als Indiz für ein eingebautes Subsorbat-Atom verwendet. Über eine STM-Messung im constant-height-Tunnelmodus kann eine lokale Variation der Zustandsdichte um einen Faktor 3 beobachtet werden. Weiterhin wird der Einbau von Ag und Au in die Bi(111)-Oberfläche verifiziert. Die eingebauten Subsorbat-Atome bleiben bis zu einer Temperatur von $T = 255 \text{ K}$ in ihrem Einbauplatz stabil. Die maximal mögliche Menge an Subsorbat-Atomen beträgt etwa 1 nm^{-2} . DFT-Rechnungen bestätigen den barrierefreien Einbau und können den Effekt auf eine Hybridisierung der 4s-Orbitale und eine anschließende Polarisierung der 3d-Orbitale zurückführen. Der Einbauplatz wird dabei eindeutig innerhalb der ersten BL bestätigt und ist siebenfach koordiniert.

Durch die starke Modulation der lokalen Zustandsdichte, ist von einem großen Einfluss einzelner Ad- und Subsorbat-Atome auf die Leitfähigkeit eines Bi-Films auszugehen. Dies wird in Magnetotransport-Messungen bestätigt. Dabei kann der enorme Effekt geringster Bedeckungen an Bi-Adatomen und Fe-, und Co-Subsorbat-Atomen im Bereich unterhalb eines Prozentes einer ML gezeigt werden. Obgleich der initiale Anstieg bei allen Systemen vergleichbar ist, kommt es durch die Subsorbtion zu einer Ladungsträgerinjektion und pro eingebautem Subsorbat-Atom werden 0,5 Löcher in den Film injiziert.

Abstract

In this work, the preparation and manipulation of semiconductor-systems with spin-polarized surface states is presented. The growth of epitaxial Bi_2Se_3 -films is studied with high resolution SPA-LEED measurements. It is shown, that the first six quintuple-layers (QL) grow strained with a larger lateral lattice parameter. Although from the beginning the film grows epitaxial. Due to van-der-Waals-like bonding between the QL, sliding of the layers can be concluded. Best results by means of lowest strain and highest crystal quality are achieved using a growth temperature of $T = 250^\circ\text{C}$ and a $\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -terminated $\text{Si}(111)$ -substrate. The lateral lattice parameter for such films is $a = 4,136 \text{ \AA}$. *Ex-situ* XRD-measurements give rise to vertical strain and show a vertical lattice parameter of $c = 28,559 \text{ \AA}$. From the temperature dependence of diffraction intensity a surface-Debye-temperature of $\theta_{\text{Debye}} = 89 \text{ K}$ is determined.

The preparation of epitaxial $\text{Bi}(111)$ -films on $\text{Si}(001)$ -substrated is well understood and established. Here the preparation of $\text{Bi}(111)$ -films on $\text{Si}(111)$ -substrates is optimized and characterized in detail. Films grown by this optimized recipe show terrace widths that are only defined by the mis-cut of the sample. The majority of charge carriers in Bi-Films are located in the surface state. By controlled deposition of single Bi-adatoms the scattering cross section $\sigma = 4 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ of a single Bi-atom is determined. LT-STM-measurements show that the scattering cross section is identical for single Bi-adatoms and small Bi-islands. Charge-carriers are scattered at structural defects like a step edge. From the occurrence of an observed standing wave pattern at $E = 1 \text{ meV}$, a characteristic electron Fermi-wavelength of $\lambda_F \approx 4 \text{ nm}$ is determined on a $\text{Bi}(111)$ -terrace. From that forward- and backward scattering processes are identified.

In addition the scattering efficiency of other types of adsorbat systems were tested. In this study, it is shown for the first time that 3d transition metal atoms are incorporated into the $\text{Bi}(111)$ -surface without any energy barrier. LT-STM measurements verify that barrier-free incorporation at $T = 5 \text{ K}$ for Co, Fe, Ni and Cu atoms. After deposition, no topographical traces of the adatoms are visible. Only for low tunneling voltages close to the Fermi level, a threefold scattering pattern of more than 10 nm in size is visible. That pattern is used as a fingerprint for an incorporated subsorbat. Thereby the local density of states is modulated by a factor of 3. Although there is a small energy barrier, it is shown that Ag and Au are also incorporated into a $\text{Bi}(111)$ -film. All subsorbat-atoms are stable and fixed in their sub-surface sites below temperatures of $T = 255 \text{ K}$. The highest possible density of subsorbates is 1 nm^{-2} . DFT-calculations confirm the barrier-free incorporation and explain the effect through a hybridization effect of the 4s-orbitals and a polarization of the 3d-orbitals of the incorporated 3d-transition metal atom. The sub-surface site is identified within the first BL and shows a sevenfold coordination.

From the strong modulation of the local density of states, a strong influence of single ad- and subsorbat-atoms on the conductivity of the films is predicted. This is confirmed by magneto-transport measurements. It is shown that smallest amounts of less than a percent of a ML of Co or Fe influence the conductivity by more than 10 %. Adatom systems like Bi or Pb, however, also show a strong influence on the conductivity, but in addition to the surface-state-scattering, 3d-transition metal atoms inject 0,5 holes per subsorbate atom into the Bi-film.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	II
Abstract	V
Inhaltsverzeichnis	V
Abkürzungsverzeichnis	IX
Motivation	1
1 Theoretische Grundlagen	3
1.1 Grundlagen zur Struktur und zum Wachstum von Kristallen	3
1.1.1 Allgemeine Kristallstrukturen	3
1.1.2 Der reziproke Raum	4
1.1.3 Gitterebenen und das Diamantgitter	4
1.1.4 Das epitaktische Wachstum	5
1.1.5 Oberflächenstrukturen und Rekonstruktionen	6
1.2 Grundlagen der Elektronenbeugung	8
1.2.1 Die kinematische Streutheorie	9
1.2.2 Die Transferweite	11
1.2.3 Die Ewald-Konstruktion	12
1.2.4 Die Oberflächen-Debye-Temperatur	13
1.2.5 Entzerrung von SPA-LEED-Bildern	14
1.3 Grundlagen der Rastersondenmikroskopie	18
1.3.1 Entwicklung und Funktionsweise des Rastertunnelmikroskops	19
1.3.2 Der eindimensionale Tunneleffekt	20
1.3.3 Die Theorie von Bardeen	21
1.3.4 Die Theorie von Tersoff und Hamann	21
1.3.5 Modified Bardeen Approach	22
1.4 Grundlagen des Magnetotransport	23
1.5 Oberflächenzustände	25
1.6 Geschützte Zustände	27
1.6.1 Schwache Anti-/Lokalisierung	27
1.6.2 Der Rashba - Effekt	29
1.6.3 Topologische Isolatoren	31
1.6.4 Oberflächen-Elektronen Interferenzeffekte	33
2 Materialsysteme	35
2.1 Silizium	35
2.1.1 Die Si(001)-Fläche	36
2.1.2 Die Si(111)-Fläche	37

2.2	Bismuth	39
2.2.1	Die Kristallstruktur dünner Bi(111)-Schichten	41
2.2.2	Elektronische Eigenschaften des Bismuth-Volumens	42
2.2.3	Elektronische Eigenschaften dünner Bismuth-Schichten	43
2.3	Bismuth-Selenid Bi_2Se_3	44
2.4	Verwendete Ad- und Substrat-Systeme	48
3	Der experimentelle Aufbau	51
3.1	Die Probenpräparation	51
3.2	Verdampfer	51
3.3	Elektronenbeugung - Universität Duisburg-Essen	53
3.3.1	Probenpräparation	54
3.3.2	Temperaturmessung	55
3.3.3	Das SPA-LEED	55
3.3.4	Geometrie mit zweiter Elektronenkanone	58
3.4	Rastertunnelmikroskopie - Brookhaven National Lab	59
3.5	Magnetotransport - Universität Hannover	60
3.5.1	Probengeometrie und Messaufbau	62
3.6	Röntgenspektroskopie	64
4	Wachstum und Charakterisierung von Bi_2Se_3-Filmen auf Si(111)	65
4.1	Experimentelle Details	66
4.2	Optimierung und Einfluss der Wachstumsparameter	68
4.2.1	Wachstum von Bi_2Se_3 auf einer $\text{Se}(1 \times 1)$ -Rekonstruktion	68
4.2.2	Wachstum von Bi_2Se_3 auf einer $\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion	73
4.2.3	Aufwachsen bei RT	79
4.2.4	Stabilität gegenüber Luft	80
4.3	Wachstumsmodus und Verspannung	81
4.4	Morphologie und Gitterparameter	85
4.4.1	Verifikation der Schichtdicken	91
4.5	Bestimmung der Oberflächen-Debye-Temperatur	93
4.6	Charakterisierung der Substrat-Grenzschicht	96
5	Das Wachstum von Bi(111)	99
5.1	Das Wachstum von Bi(111) auf Si(001)	99
5.2	Das Wachstum von Bi(111) auf Si(111)	102
6	Manipulation des Bismuth-Oberflächenzustandes	109
6.1	Experimenteller Nachweis des Bismuth-Oberflächenzustandes in der Literatur	109
6.2	Der Einfluss von strukturellen Defekten	112
6.3	Adsorption von Bismuth-Adatomen auf Bi(111)	118
7	Single Black Defects	125
7.1	Experimentelle Details	127
7.2	Der barrierefreie Einbau des 3d-Übergangsmetalls Cobalt	129
7.2.1	Modellierung des Streupatterns	138
7.2.2	Der Einfluss auf die lokale Zustandsdichte	140
7.2.3	Hohe und höchste Bedeckungen	142

7.2.4	Der Einbauplatz	149
7.2.5	Der Einfluss der Temperatur	150
7.2.6	Ergebnisse der anderen 3d-Übergangsmetalle	152
7.3	Der Einbau von Gold und Silber	157
7.4	Sonstige getestete Materialsysteme	159
7.5	DFT-Simulationen	160
7.6	Zusammenfassung und Erklärung	163
8	Einfluss auf den elektronischen Transport: Magnetotransport	167
8.1	Einfluss von Adsorbatatomen auf die Leitfähigkeit dünner Bismuth-Filme	168
8.2	Einfluss von Adsorbatatomen auf den Hallwiderstand dünner Bismuth-Filme	170
8.2.1	Einfluss nicht magnetischer Adsorbate - Bismuth	170
8.2.2	Einfluss magnetischer Adsorbate - Cobalt und Eisen	172
9	Zusammenfassung und Ausblick	175
Anhang		183
	Bestimmung der FWHM eines Lorenzprofils mit Igor	183
	Bestimmung der FWHM eines Gaußprofils mit Igor	183
	Bestimmung der Facettenbreite aus LEED-Reflexen	184
	Abbildungen zu Kapitel 6	186
	Abbildungen zu Kapitel 7	188
	Publikationsliste	196
	Konferenzbeiträge	197
Literaturverzeichnis		199

Abkürzungsverzeichnis

1D, 2D, 3D	ein-, zwei-, dreidimensional	SBD	single black defect
Å	1 Angström = $1 \cdot 10^{-10}$ m	SBZ	surface brillouin-zone
Abb.	Abbildung	s	Sekunden
AFM	atomic force microscope	Sb	Antimon
Ag	Silber	Se	Selen
Au	Gold	Si	Silizium
Bi	Bismuth	SEM	scanning electron microscope
Bi ₂ Se ₃	Bismuth-Selenid	SPA-LEED	spot profile analysing LEED
BL	Bilage	STM	scanning tunneling microscope
BZ	Brillouin-Zone	Ta	Tantal
bzw.	beziehungsweise	Tab.	Tabelle
Co	Cobalt	u. a.	unter anderem
Cu	Kupfer	UHV	Ultrahochvakuum
d. h.	das heißt	vgl.	vergleiche
eV	Elektronenvolt = $1,602 \cdot 10^{-19}$ J	z. B.	zum Beispiel
DFT	Dichte-Funktional-Theorie		
Fe	Eisen		
FOE	freie Oberflächenenergie		
FFT	fast-fourier-transformation		
FWHM	full width half maximum		
Ga	Gallium		
Gl.	Gleichung		
HWB	Halbwertsbreite		
i. A.	im Allgemeinen		
Kap.	Kapitel		
LDOS	local density of states		
LEED	low energy electron diffraction		
min	Minuten		
ML	Monolage		
Ni	Nickel		
nm	Nanometer = $1 \cdot 10^{-9}$ m		
Pb	Blei		
Pt	Platin		
QHE	Quantenhalleffekt		
QL	Quintupel Lage		
RHEED	reflection high energy electron diffraction		
RT	Raumtemperatur		

Motivation

Das konzeptionelle Neu- und Umdenken war, ist und bleibt neben der konsequenten Weiterentwicklung elektronischer Bauelemente und technischer Anwendungen notwendig. So sind viele der heute alltäglichen technologischen Möglichkeiten und Leistungsbereiche selbstverständlich, die ohne die Rolle des Zufalls oder der konsequenten Neukonzipierung vorhandener Strukturen nicht möglich wären. Um die Grenzen der heutigen Elektronik verschieben und grundsätzlich neuartige Technologien entwickeln zu können, kann die Verwendung neuartiger Materialsysteme ein Schritt in die richtige Richtung sein. Durch das kontrollierte Nutzen bisher ungenutzter elektronischer Zustände, ist der Bereich der Spintronic viel diskutiert [1–4]. Quantenbits [5–10] können im Vergleich zur konventionellen Elektronik nicht nur den Zustand 0 oder 1, sondern auch Zustände dazwischen annehmen und verarbeiten. Doch nicht nur generell neuartige Physik, auch die Erweiterung bestehender Technologien ist durch die Verwendung von neuartigen Materialien möglich. Graphen wird aufgrund der enormen Ladungsträgermobilität als neues Material für hochleitfähige Lagen genutzt [11–13], epitaktisch erzeugte Heterostrukturen werden schon lange als definiert erzeugte Materialien im Bereich der Optoelektronik eingesetzt [14–17] und Materialsysteme mit spin-aufgespaltenen elektronischen Zuständen könnten die Grenzen von Moores Gesetz [18–21] durchbrechen. Solche Topologische Isolatoren haben, ähnlich zum Quantenhalleffekt [22], elektronische Randkanäle [23]. Diese sind jedoch spin-aufgespalten und zudem topologisch gegen Rückstreuung geschützt. Ladung und Spin können unabhängig als Informations- und Transportkanal genutzt werden [24].

Vor der Nutzbarkeit solcher Materialien für technologische Zwecke müssen jedoch grundlegende Untersuchungen zum Wachstum, zur Herstellung und zur Integration solcher Systeme in bisherige Technologien erfolgen. Bisher wurden eine Vielzahl an Bandstruktur-Messungen zur elektronischen Charakterisierung dieser Materialien durchgeführt [25–29]. Der Verspannungszustand dieser Systeme, besonders für die technologisch relevanten geringen Schichtdicken, war aber nicht bekannt. So dient ein Teilaspekt der vorliegenden Arbeit etwa nicht der elektronischen Charakterisierung, sondern der fundamentalen Beschreibung der Morphologie und des Wachstums von Bi_2Se_3 auf Silizium (Si)-Substraten. Hierzu wurden Methoden der Elektronen- und Röntgenbeugung sowie abbildende Methoden wie die Rasterkraft-Mikroskopie und Transmissions-Elektronen-Mikroskopie genutzt.

Topologische Isolatoren wie $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 und viele andere, sind Kompositmaterialien aus Bismuth (Bi). Bi selbst zeigt jedoch ebenfalls physikalisch interessante Eigenschaften. Bismuth hat ebenfalls einen sehr ausgeprägten spin-polarisierten Oberflächenzustand [30]. Bi dient, obwohl es keine geschützten Oberflächenzustände aufweist, als gut verstandenes Material bei vielen Aspekten als Modellsystem für die komplizierten Kompositsysteme der topologischen Isolatoren. Das Wachstum von Bi-Filmen auf Si-Substraten ist hinreichend untersucht [31–33]. Vorarbeiten von G. JNAWALI [34, 35] und HIAHARA [30, 36] haben gezeigt, dass der 2D-Ladungstransport in Bi-Filmen beliebiger Schichtdicke durch auf die Oberfläche aufgebrachte Adsorbat-Atome manipuliert werden kann. Dieser Prozess kann als *elektronische Reibung* verstanden werden. Einzelne, sich auf der Oberfläche befindliche Störatome, können das Elektronensystem der darunter liegenden Bi-Schicht massiv beeinflussen. In der vorliegenden Arbeit konnte der Einfluss einzelner Bi-Adsorbat-Atome auf die lokale Zustandsdichte in einer low temperature scanning tunneling microscope (LT-STM)-Studie beschrieben und quantifiziert werden.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde eine grundlegend neue Art der Oberflächenmanipulation entdeckt, die eigenständig neben Legierungsbildung und der Adsorption auf Oberflächen existiert. Es stellte sich heraus, dass Übergangsmetalle in einen Bi-Film eingebaut werden können. Dabei kommt es weder zu einem Platzwechsel mit einem vorhandenen Bi-Atom, noch zu einer messbaren Gitterverzerrung. Das zusätzliche Atom wird ohne Änderung der Topografie direkt in den Bi-Film eingebaut, dort kovalent siebenfach gebunden und ist damit zusätzlich fest in der Bi-Bilage integriert. Derartig eingebaute Atome werden in dieser Arbeit als Substrat-Atome bezeichnet. Es stellt sich heraus, dass der Einbau im Besonderen für 3d-Übergangsmetalle sogar ohne Energiebarriere bei tiefsten Temperaturen von $T = 5\text{ K}$ stattfindet. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Effekt des barrierefreien Einbaus erstmals detailliert untersucht, charakterisiert und beschrieben. Durch LT-STM-Messungen konnte der Einfluss von eingebauten Fremdatomen (im Folgenden als *Substrat*-Atome bezeichnet) auf die lokale Zustandsdichte und die Streuung von Ladungsträgern im Oberflächenzustand untersucht werden. In Kooperation durchgeführte Dichte-Funktional-Theorie (DFT) -Rechnungen belegen den barrierefreien Einbau und liefern wichtige Erkenntnisse zum Verständnis des Prozesses.

Um den Einfluss der eingebauten Substrat-Atome auf den elektrischen Transport zu charakterisieren und die dabei auftretenden Effekte mit der Manipulation der Bi-Schichten durch Adsorbat-Atome zu vergleichen, wurden in Kooperation Magnetotransport-Messungen durchgeführt. So konnte sowohl makroskopisch eine starke Störung der lokalen Zustandsdichte durch die eingebrachten Substrat-Atome bestätigt als auch der stattfindende Ladungsaustausch verifiziert werden.

Die vorliegende Arbeit beginnt mit einer knappen Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen der Elektronenbeugung und der Rastertunnelmikroskopie sowie einer einführenden Beschreibung von Materialsystemen mit geschützten Zuständen. Anschließend werden die experimentellen Grundlagen sowie die verwendeten Ad- bzw. Substratsysteme beschrieben. In Kap. 4 werden die Ergebnisse zum epitaktischen Wachstum des topologischen Isolators Bi_2Se_3 vorgestellt. Es werden die Verspannung und die Morphologie während des Wachstums für geringste Schichtdicken untersucht. Neben diesen grundlegenden Erkenntnissen werden laterale und vertikale Gitterparameter vermessen und die Oberflächen-Debye-Temperatur bestimmt. Anschließend wird in Kap. 5 das Wachstum von Bi-Filmen auf Si-Substraten beschrieben. Dabei wird eine Optimierung der bisher genutzten Wachstumsrezepte diskutiert. Nach der Erzeugung atomar glatter Bi-Filme wird in Kap. 6 die Manipulierbarkeit der lokalen Zustandsdichte durch strukturelle Defekte sowie durch Aufbringen einzelner Adsorbat-Atome gezeigt. Hierzu werden in einer LT-STM-Studie Quasi-Partikel-Interferenz-Muster untersucht, die durch die Streuung von Ladungsträgern hervorgerufen werden. Im Rahmen dieser Studie wurde der barrierefreie Einbau von 3d-Übergangsmetallen entdeckt. Dieser wird in Kap. 7 detailliert dargestellt und charakterisiert. Der makroskopische Einfluss von eingebrachten Substrat-Atomen und unterschiedlichen Adsorbat-Systemen auf den 2D elektronischen Transport wird zusammenfassend in Kap. 8 präsentiert. Hierzu wurde die Magnetoleitfähigkeit während der Deposition verschiedener Ad- bzw. Substrat-Systeme gemessen. Abschließend werden alle Ergebnisse in Kap. 9 zusammengefasst, verbleibende Fragen diskutiert und abschließend zukünftige Forschungsansätze präsentiert.

Eine Liste der im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge befindet sich im Anhang dieser Arbeit.

1 Theoretische Grundlagen

Das folgende Kapitel dient der kurzen Beschreibung der im anschließenden Teil verwendeten und daher für das Verständnis der Arbeit nötigen grundlegenden Zusammenhängen. Diese stellen keinesfalls eine vollständige Beschreibung dar. An entsprechender Stelle wird stattdessen auf weiterführende Literatur verwiesen. Nach der kurzen, einführenden Beschreibung von Kristallen und deren Wachstum werden die Grundlagen der Elektronenbeugung erläutert. Besonders wird auf die Verzerrung von aufgenommenen LEED-Bildern und mögliche Korrekturen eingegangen. Es folgt eine kurze Erläuterung der Funktionsweise der Rastersondenmikroskopie sowie eine Zusammenfassung der grundlegenden, klassischen Beschreibung von Magnetotransport. Abgeschlossen wird das Kapitel mit der Beschreibung von Oberflächen- und geschützten elektronischen Zuständen.

1.1 Grundlagen zur Struktur und zum Wachstum von Kristallen

1.1.1 Allgemeine Kristallstrukturen

Für das Verständnis der in Abschnitt 1.2 erläuterten Elektronenbeugung ist die Kenntnis kristalliner Ordnung und des reziproken Raums nötig. Im Folgenden werden kurz grundlegende Eigenschaften und Zusammenhänge erläutert. Weiterführende Literatur findet sich z. B. in [37–42].

Ein Festkörper wird im Allgemeinen als Kristall beschrieben. Da sich die vorliegende Arbeit mit der Untersuchung von Oberflächeneffekten befasst, wird die folgende Darstellung auf den zweidimensionalen Fall beschränkt. Abb. 1.1a) zeigt schematisch einen 2D-Kristall. Diesen kann man sich aus einer (evtl. mehratomigen) Basis (Abb. 1.1b)) und einem Gitter (Abb. 1.1c)) zusammengesetzt vorstellen. Wird die Basis an jeden Ursprung eines Gitterpunktes angeheftet, so ergibt sich durch Translation in jede Richtung der in Abb. 1.1a) gezeigte Kristall. Die minimalste Zelle, die durch Translation den gesamten Kristall ergibt, wird Elementarzelle genannt. Sie ist hier hellgrau gekennzeichnet. Das Gitter gibt die Symmetrie des Kristalls vor und ist durch die spezifischen Konstanten und Gittergrößen eines Kristalls bedingt.

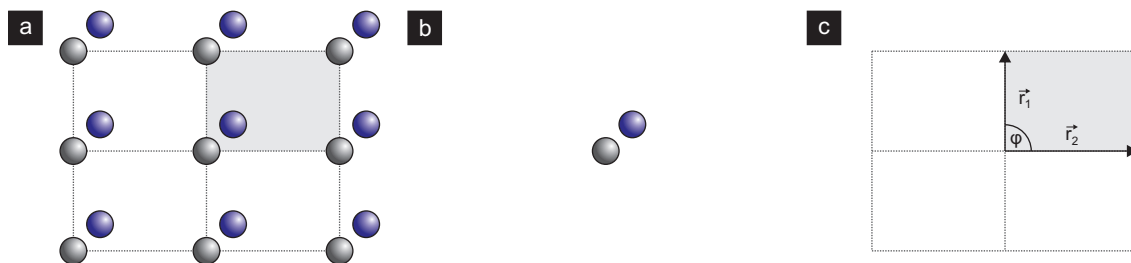


Abbildung 1.1: a) Schematische Darstellung eines Kristalls, bestehend aus b) der (mehratomigen) Basis und c) dem symmetriegebenden Gitter mit seinen Basisvektoren \vec{r}_1 und \vec{r}_2 .

Die beiden Vektoren, die das Gitter aufspannen sind hier mit \vec{r}_1 und \vec{r}_2 bezeichnet. Der Winkel φ zwischen ihnen kann in Abhängigkeit des untersuchten Gitters variieren. Ein beliebiger Punkt innerhalb des Gitters \vec{R} kann also durch Addition ganzzahliger Vielfacher n und m der Vektoren \vec{r}_1 und \vec{r}_2 beschrieben werden:

$$\vec{R} = n \cdot \vec{r}_1 + m \cdot \vec{r}_2. \quad (1.1)$$

1.1.2 Der reziproke Raum

Es zeigt sich, dass die in Kap. 1.2 erläuterte Elektronenbeugung die Fouriertransformation der untersuchten Struktur abbildet. Untersucht man folglich ein wie in Abb. 1.1 schematisch gezeigtes Kristallgitter im Realraum, so liefert die Messmethode der Elektronenbeugung unter Erhaltung aller Symmetrieeigenschaften die Fourtransformation des Realraums - eine Abbildung des reziproken Raums. Der reziproke Raum wird ebenfalls durch zwei Basisvektoren \vec{g}_1 und \vec{g}_2 aufgespannt. Ein beliebiger Punkt im reziproken Raum kann analog zu Gl. 1.1 erreicht werden durch:

$$\vec{G} = h \cdot \vec{g}_1 + k \cdot \vec{g}_2. \quad (1.2)$$

Dabei gilt für die Berechnung der Basisvektoren \vec{g}_i folgender Zusammenhang:

$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}. \quad (1.3)$$

Weiterhin stehen die Basisvektoren des realen und des reziproken Raums senkrecht aufeinander und es gilt:

$$\vec{g}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \cdot \delta_{ij}. \quad (1.4)$$

Die Einheitszelle des reziproken Raums wird Brillouin-Zone genannt und stellt die GröÙte im reziproken Raum zu untersuchende Einheit dar.¹

1.1.3 Gitterebenen und das Diamantgitter

Die Charakterisierung von Gitterebenen geschieht mit Hilfe der Millerschen Indizes (hkl). Hierbei werden die Schnittpunkte der Ebene mit den Achsen des Elementargitters *nennerfrei erweitert*. Eine 0 als Wert für h, k, oder l bedeutet, dass die Ebene parallel zur entsprechenden Achse liegt.

Die Richtungen der (hkl)-Netzebenen im Kristall werden durch ihre Ebenennormalen bestimmt und mit [hkl] gekennzeichnet. Beispiele finden sich in Abb. 1.2. Silizium und andere Gruppe-IV-Elemente kristallisieren im 'Diamantgitter'. Als Diamantgitter wird ein fcc-Gitter mit zweiatomiger Basis bezeichnet. Hierbei bestehen beide Atome der Basis (in Abb. 1.3a) grau und blau gekennzeichnet) aus Atomen des selben Elementes.

Dabei besteht der Versatz beider Atome der Basis zu $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) \cdot a_0$, wobei a_0 die Gitterkonstante ist. Näheres dazu, speziell zur hier verwendeten Si(111)-Oberfläche, ist auch in Kap. 2.1 zu finden.

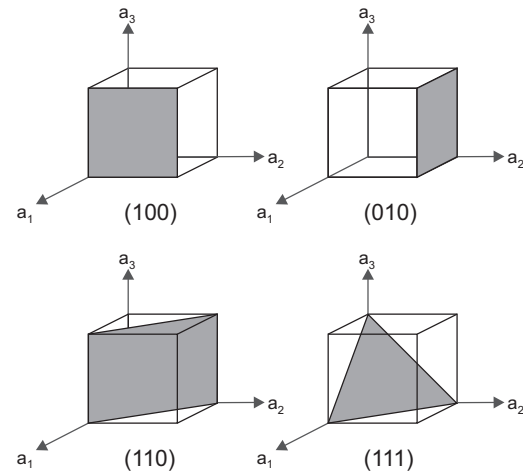


Abbildung 1.2: Darstellung einiger ausgewählter Gitterebenen in einem kubischen Kristall. Die Indizierung erfolgt durch die Angabe der zuvor beschriebenen Millerindizes.

¹Da die Einheitszelle im Realraum die kleinste Einheit darstellt und alle mit Beugungsexperimenten zu untersuchende Strukturen größer sind, bedeutet dies, dass im reziproken Raum alle zu untersuchenden Strukturen kleiner als die Einheitszelle des reziproken Raums - der Brillouin-Zone - sind.

Aufgrund der Übersichtlichkeit wird hier darauf verzichtet nähere Beschreibungen der Bravias-Gitter aufzuführen. Weiteres zu den Bravias-Gittern findet sich in der angegebenen Literatur.

Reduziert man, durch Blick auf die 3D Einheitszelle in $(1\bar{1}0)$ -Richtung, auch hier die Anzahl der Dimensionen auf zwei, so lässt sich die Oberflächeneinheitszelle von verschiedenen orientierten Si-Oberflächen anschaulich darstellen. Abb. 1.3b) zeigt, wie beschrieben, die Seitenansicht auf ein unendlich ausgedehntes Diamantgitter. Die Blickrichtung ist dabei die $(1\bar{1}0)$ -Richtung. Es ergeben sich die ausgezeichneten Si-Kristallrichtungen: Si(001), Si(113), Si(112), Si(111) und Si(110). Diese sind zur besseren Sichtbarkeit mit blauen Balken markiert.

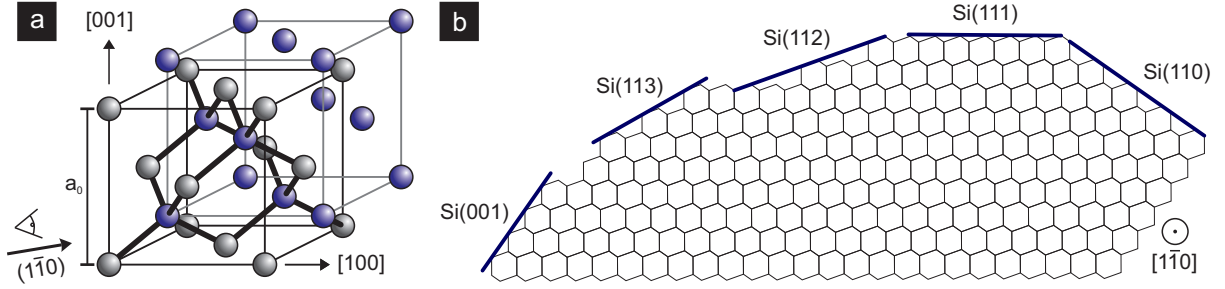


Abbildung 1.3: a) 'Diamantgitter': fcc-Gitter mit zweiatomiger Basis bzw. bestehend aus zwei ineinander gestellten fcc-Gittern; b) Diamantgitterstruktur in Seitenansicht in $(1\bar{1}0)$ -Richtung. In blau eingezeichnet: ausgezeichnete Oberflächenorientierungen.

1.1.4 Das epitaktische Wachstum

Das epitaktische Wachstum beschreibt das kristalline, orientierte Aufbringen von Material auf eine Oberfläche eines anderen oder des selben Materials. In dieser Arbeit wurde als Substrat für alle Untersuchungen Silizium verwendet. Für die Beschreibung des epitaktischen Wachstums verschiedener Materialien lässt sich zum Beispiel die Minimierung der freien Oberflächenenergie (FOE), wie von BAUER beschrieben [43], betrachten.

Bezeichnet σ die spezifische freie Oberflächenenergie, so drückt während des Wachstums

$$\Delta\sigma = \sigma_A + \sigma_I - \sigma_S + n \cdot \sigma_{\text{elast}} \quad (1.5)$$

die Gesamtänderung dieser aus. σ_A ist die spezifische FOE des Adsorbats, σ_S die des Substrats und σ_I ist die spezifische freie Grenzflächenenergie. Weiterhin ist σ_{elast} die spezifische Grenzflächenenergie einer Grenzschicht, die aufgrund von unterschiedlichen Gitterkonstanten von Substrat und Adsorbat verspannt aufwachsen kann, während n die Anzahl der Adsorbatlagen angibt. Aus den nun möglichen Änderungen $\Delta\sigma$ ergeben sich verschiedene Wachstumsmodi (schematisch in Abb. 1.4 dargestellt):

1. $\Delta\sigma < 0$: Es ist energetisch günstig, die gesamte Substratoberfläche mit dem Adsorbat zu benetzen, da so die FOE maximal reduziert werden kann. Es kommt zu einem Lage-für-Lage-Wachstum, das auch *Frank-van der Merwe-Wachstum* genannt wird. Siehe Abb. 1.4a).
2. $\Delta\sigma > 0$: Die Bildung einer Grenzfläche zwischen Adsorbat und Substrat geht mit einer Erhöhung der FOE einher. Daher werden, wie in Abb. 1.4b) skizziert, bevorzugt große dreidimensionale Cluster, sogenannte Inseln ausgebildet, da so das Substrat bei hoher Adsorbatanlagerung dann nur minimal benetzt wird. Dieser Wachstumsmodus heißt *Vollmer-Weber-Wachstum*.

3. $\Delta\sigma = 0$: Im Fall der *Homoepitaxie* kommt es aufgrund der angestrebten Minimierung der Oberfläche zu einem Lage-für-Lage-Wachstum. Experimentell beobachtete Abweichungen haben ihre Ursache in nicht als thermodynamisch gleichgewichtet anzusehenden experimentellen Bedingungen.
4. $\Delta\sigma < 0$ und $\sigma_{\text{elast}} > 0$: Zu Beginn der Epitaxie wird das Adsorbat im *Frank-van der Merwe-Wachstum*, d. h. Lage-für-Lage aufwachsen. Da sich jedoch Verspannungen bilden, die mit zunehmender Lagenzahl n zu einem anwachsenden Term $n \cdot \sigma_{\text{elast}}$ führen, existiert in diesem Fall eine kritische Schichtdicke n_{crit} . Diese kritische Schichtdicke ist in Abb. 1.4c) rot dargestellt. Ist die kritische Schichtdicke bei der Epitaxie erreicht, so ist das *Vollmer-Weber-Wachstum* energetisch günstiger und es kommt zur Ausbildung von Inseln. Dieser Wachstumsmodus wird *Stranski-Krastanow-Wachstum* genannt. Die zuerst ausgebildete glatte Lage, auf der oberhalb der kritischen Schichtdicke Inseln wachsen, wird als Benetzungsschicht (engl.: wetting layer) bezeichnet.

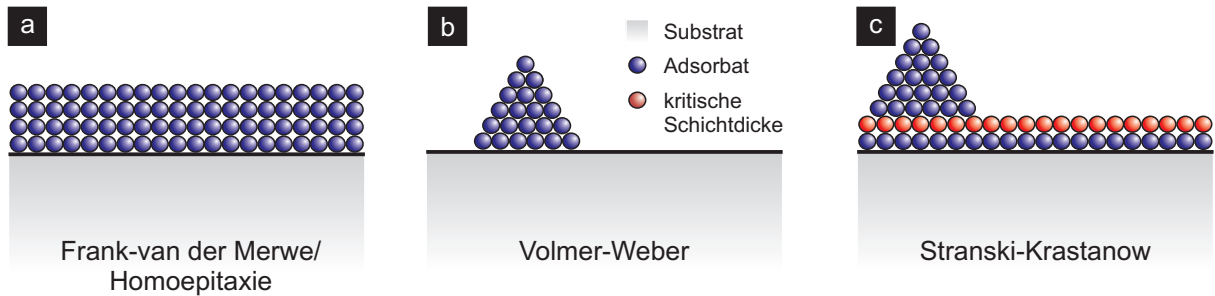


Abbildung 1.4: Skizzen verschiedener Wachstumsmodi. Grau: Substrat, blau: Adsorbatsystem 1; a) Darstellung von Homoepitaxie/Frank-van der Merwe-Wachstum; b) Volmer-Weber-Wachstum; c) Stranski-Krastanow-Wachstum.

1.1.5 Oberflächenstrukturen und Rekonstruktionen

Die Beschreibung von Kristallen mit den vorgestellten Kristallgittern trifft so nur auf unendlich ausgedehnte Kristalle mit perfekter Symmetrie zu. In Realität hat jeder Kristall eine Grenze zu einem anderen Medium. Hier wird die Grenze zwischen dem Kristall und Vakuum als Oberfläche bezeichnet. Da die Oberfläche eine hohe Anzahl an ungesättigten Bindungen aufweist und dieser Zustand energetisch sehr ungünstig ist, versucht die Oberfläche ihre freie Energie zu minimieren. Dies geschieht durch Änderung der Positionen der Oberflächenatome relativ zu ihren Positionen tief im Substrat. Dieser Vorgang wird als Rekonstruktion bezeichnet. Die ausgebildete Oberflächenrekonstruktion weist eine in Form und Größe andere Einheitszelle als die des Volumenmaterials auf.

Nicht nur aufgrund der eigenen Natur der Oberfläche kann es zur Ausbildung von Rekonstruktionen kommen, auch das Aufbringen von zusätzlichem Adsorbatmaterial auf eine Oberfläche kann das Auftreten von Oberflächenrekonstruktionen hervorrufen. Abb. 1.5a) zeigt eine hexagonale Oberfläche. Eingezeichnet sind die beiden Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 und grau markiert ist die von ihnen

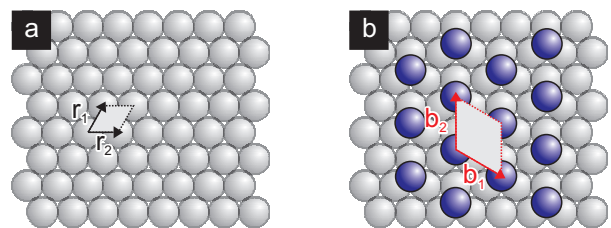


Abbildung 1.5: a) Unrekonstruierte hexagonale Oberfläche mit den Basisvektoren \vec{a}_1 und in grau markiert der Einheitszelle; b) beispielhafte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion derselben hexagonalen Oberfläche.

aufgespannte Einheitszelle dieser Oberfläche. In Abb. 1.5b) ist, durch die blauen Adatome gekennzeichnet, ein Adsorbatsystem aufgebracht worden. Durch die Anordnung der Adsorbataatome ergibt sich eine neue Symmetrie und in diesem Fall ist schematisch eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion ausgebildet. Zu sehen sind die neuen Basisvektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 und die nun größere Einheitszelle der neuen Symmetrie.

Für die Kennzeichnung des Zusammenhangs zwischen der unrekonstruierten Ausgangsfläche und der gebildeten Rekonstruktion haben sich zwei Notationen durchgesetzt:

- In der *Wood Notation* [44] werden die Beträge der Vektoren \vec{b}_i der rekonstruierten Fläche als Vielfache der Beträge der Vektoren \vec{a}_j der unrekonstruierten Fläche angegeben. Im Falle nicht rechtwinkliger Rekonstruktionen wird zusätzlich der Drehwinkel zwischen den beiden Vektoren angegeben.
- PARK und MADDEN haben eine Matrixschreibweise für die Beschreibung von Rekonstruktionen vorgeschlagen [45]. Hier wird als Charakteristikum der Rekonstruktion die Translationsmatrix für die Umrechnung von unrekonstruierten zur rekonstruierten Oberfläche beschrieben. Nach Gl. 1.1 wird das unrekonstruierte Kristallgitter über

$$\vec{R} = n \cdot \vec{r}_1 + m \cdot \vec{r}_2$$

beschreiben. Beim Auftreten einer Rekonstruktion lassen sich die neuen Basisvektoren der rekonstruierten Fläche wie folgt beschreiben:

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= m_{11}\vec{r}_1 + m_{12}\vec{r}_2 \\ \vec{b}_2 &= m_{21}\vec{r}_1 + m_{22}\vec{r}_2. \end{aligned} \tag{1.6}$$

In anderer Schreibweise folgt:

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = \underline{\underline{M}} \begin{pmatrix} \vec{r}_1 \\ \vec{r}_2 \end{pmatrix},$$

und hierbei ist $\underline{\underline{M}}$ die Matrix

$$\underline{\underline{M}} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix}. \tag{1.7}$$

Neben der reinen Beschreibung der Rekonstruktion lässt die Determinante der Matrix $\underline{\underline{M}}$ Rückschlüsse auf die Art der Rekonstruktion zu:

- Ist die Determinante $\det(M)$ eine ganze Zahl wird die Rekonstruktion als einfache, kommensurable Überstruktur bezeichnet.
- Ist die Determinante $\det(M)$ eine rationale Zahl handelt es sich um eine Koinzidenz-Struktur.
- Ist die Determinante $\det(M)$ eine irrationale Zahl ist die Struktur inkommensurabel.

1.2 Grundlagen der Elektronenbeugung

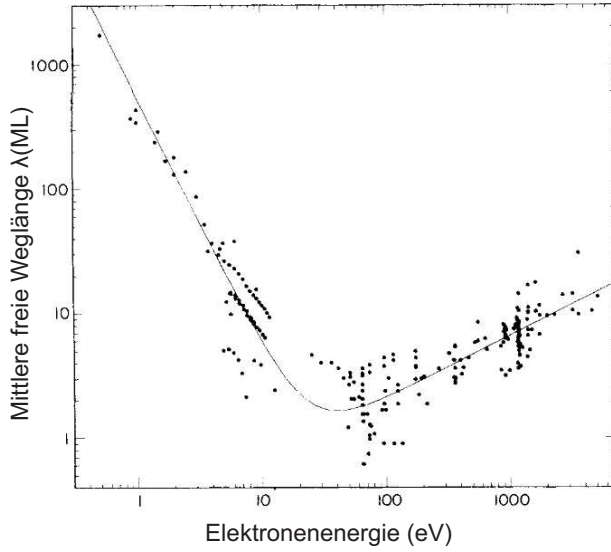


Abbildung 1.6: 'Universelle Kurve': mittlere freie Weglänge von Elektronen λ (nm) als Funktion ihrer kinetischen Energie E (eV). Abb. übernommen aus [46].

sich als für die hier gezeigten Untersuchungen die Verwendung von Elektronen als besonders geeignet. Werden Elektronen auf Energien im Bereich zwischen 5 eV und 500 eV beschleunigt und auf einen Kristall fokussiert, so weisen diese eine sehr geringe Eindringtiefe im Bereich von nur einer Monolage auf. Die Verwendung höherer oder geringerer Energien führt nach $\lambda_m = \frac{538}{E^2} + 0.41 \cdot \sqrt{aE}$ [46] (a ist der Atomlagenabstand) zu einer größeren Eindringtiefe und man verliert die Oberflächenempfindlichkeit. Dies zeigt die in Abb. 1.6 dargestellte Kurve nach SEAH und DENCH [46]. Dargestellt ist die mittlere freie Weglänge von Elektronen in einem Kristall als Funktion ihrer kinetischen Energie. Bei der Verwendung von Elektronen aus dem Energiebereich zwischen 5 eV und 500 eV ist die Wellenlänge der Elektronen im Bereich weniger Å und damit in der Größenordnung der kristallinen Struktur. Mit diesen beiden Gegebenheiten, geringer Eindringtiefe und Wellenlänge in passender Größenordnung, gewinnt man Informationen von der Oberfläche eines Kristalls.

Heute ist die Methode der langsamen Elektronenbeugung (engl.: low energy electron diffraction, LEED) besonders auch wegen dem unanfälligem und einfachem Aufbau weit verbreitet und gehört zum Standard der UHV-Messmethoden [51–54].

Der Effekt der Beugung beruht auf der Interferenz von Elektronen. Werden auf eine Oberfläche einfallende Elektronen reflektiert, so kann es zu einer Phasenverschiebung zweier Elementarwellen kommen, die nach der Reflexion an der Oberfläche einen Interferenzeffekt zeigen. Bei Auftreten von konstruktiver Interferenz ist die Laue-Bedingung erfüllt und der Unterschied aus einfallendem Wellenvektor \vec{k}_i und ausfallendem Wellenvektor \vec{k}_f ist gerade durch einen Gittervektor \vec{K} gegeben:

$$\vec{k}_i - \vec{k}_f = \vec{K}. \quad (1.9)$$

Betrachtet man den eindimensionalen Fall von Gl. 1.9, so ist ersichtlich, dass sich für den Fall einer Interferenz unter einem Winkel θ einfallende Elektronen an einer Stufenkante der Höhe d gerade die Bragg-Gleichung ergibt:

$$k_i - k_f = S \cdot \lambda_{el} = 2 \cdot d \cdot \cos(\theta). \quad (1.10)$$

Die Untersuchung kristalliner Strukturen mit typischen Gitterabständen im Bereich unterhalb eines Nanometers (nm) erfordert die Verwendung einer geeigneten Sonde. DE BROGLIE postulierte 1924 in seiner Dissertation, dass Elektronen mit einem Impuls p die Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}} \approx \sqrt{\frac{150,4}{E(\text{eV})}} \quad (1.8)$$

zugewiesen werden kann [47–49]. Wenige Jahre später wurde dies, der Wellencharakter von Elektronen, von DAVISSON und GERMER durch die Beugung von Elektronen an einem Nickel-Kristall nachgewiesen [50]. Mit der Beugung eröffnet sich eine der ältesten, am besten ausgereiften und mächtigsten Methoden zur Untersuchung von Oberflächen. Von einer Reihe verschiedener Strahlungsarten, die zur Untersuchung mittels Beugung denkbar wären, erweist

Hierbei ist λ_{el} die Wellenlänge, die sich nach Gl. 1.8 ergibt. S bezeichnet die Streuphase, ein ganzzahliges Vielfaches der Elektronenwellenlänge λ_{el} . Abbildung 1.7 verdeutlicht die Bedeutung der Streuphase. Werden zwei Elektronenwellen von zwei Terrassen einer Oberfläche, die durch eine Stufenkante der Höhe d getrennt sind, gestreut, so kommt es in Abhängigkeit des Einfallswinkels θ und der Stufenhöhe d zu einer Phasenverschiebung. Diese Phasenverschiebung ist das Produkt aus der Streuphase S und der Elektronenwellenlänge

$$\lambda_{\text{el}} = 2\pi / |\vec{k}| = 2\pi \cdot \cos(\theta) / |\vec{k}_{\perp}| \quad (1.11)$$

und folglich gilt für die Streuphase

$$S = \frac{2 \cdot d \cdot \cos(\theta)}{\lambda_{\text{el}}} = \frac{|\vec{k}_{\perp}| d}{2\pi}. \quad (1.12)$$

Durch Einsetzen von Gl. 1.12 in die De Broglie

Wellenlänge (Gl. 1.8) folgt mit der Bragg-Bedingung (Gl. 1.10) der Zusammenhang zwischen Energie E und Streuphase S :

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m \cdot \cos^2(\theta)} \frac{S^2}{d^2}. \quad (1.13)$$

Hieraus folgt für die Streuphase in Abhängigkeit der Energie:

$$S = 2d \cdot \cos(\theta) \sqrt{\frac{E(\text{eV})}{150,4}}. \quad (1.14)$$

Aus Abb. 1.7 ist ersichtlich, dass sich bei ganzzahliger Streuphase S die beiden Elektronenwellen genau um eine Wellenlänge unterscheiden und konstruktiv überlagern. Ist die Streuphase halbzahlilig, so kommt es folglich zur destruktiven Interferenz.

Zwei Streubedingungen sind gesondert zu erwähnen:

- *In-Phase-Bedingung*: Ist die Bedingung für konstruktive Interferenz erfüllt, d. h. ist die Streuphase ganzzahlig, entspricht dies einer Bragg-Bedingung. Die Interferenz der Elektronen ist auf Oberflächenrauigkeit kaum empfindlich.
- *Gegen-Phase-Bedingung*: Ist die Streuphase halbzahlilig, so entspricht das einer Anti-Bragg-Bedingung. Dies hat zur Folge, dass die Empfindlichkeit der Interferenz auf die Oberflächenrauigkeit maximal ist.

1.2.1 Die kinematische Streutheorie

Da die typischen Abstände zwischen Probe und Detektor verglichen mit der Elektronenwellenlänge sehr groß sind, lässt sich die Beugung von langsamen Elektronen im Bereich zwischen 5 eV und 500 eV hier analog zur Fraunhoferbeugung beschreiben und die ein- und ausfallenden Strahlen als ebene Wellen betrachten. Aufgrund der im Vergleich zur Röntgenbeugung geringen Energie der

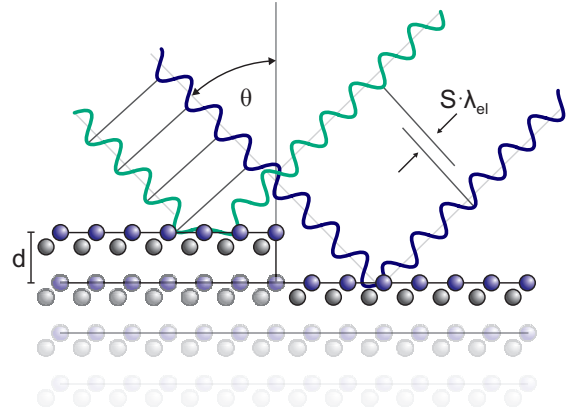


Abbildung 1.7: Werden zwei Elektronenwellen an durch eine Stufenkante voneinander getrennten Terrassen einer Oberfläche gestreut, können diese in Abhängigkeit der Stufenhöhe d eine Phasenverschiebung aufweisen. Die Phasenverschiebung ist gegeben durch das Produkt aus einem Skalar S - der Streuphase - und der Elektronenwellenlänge λ_{el} . Ist S ganzzahlig kommt es zur konstruktiven Interferenz und die Elektronenwellen erzeugen einen scharfen LEED-Spot. Abb. angelehnt an Fig. 2.3 aus [52].

Elektronen besitzen diese einen verhältnismäßig großen Streuquerschnitt und damit sind Effekte der Mehrfachstreuung nicht mehr vernachlässigbar. Effekte der Mehrfachstreuung werden erst vollständig durch die dynamische Streutheorie beschrieben. Dies ist jedoch für die hier vorgestellten Messungen und Ergebnisse nicht nötig und daher ist es meist ausreichend, die kinetische Streutheorie als Näherung anzuwenden. Abb. 1.8a) zeigt schematisch ein Einfachstreuereignis mit den bezeichnenden Größen. Die einfallende Welle mit dem Wellenvektor \vec{k}_i wird an einem Streuzentrum (hier blau gekennzeichnet) gestreut. Der Differenzvektor zwischen dem einfallenden und dem ausfallenden Vektor wird Streuvektor \vec{K} genannt. In der Entfernung D zum Streueignis besitzt die gestreute Kugelwelle die Amplitude:

$$\Psi = \frac{f(k_i, k_f)}{D} \cdot e^{ik_i}, \quad (1.15)$$

wobei $f(k_i, k_f)$ der Formfaktor ist. Dieser ist proportional zum Potential $V(\vec{r})$ bzw. Streuvermögen des Systems:

$$f(k_i, k_f) \propto \int \exp(-i \cdot \vec{k}_i \cdot \vec{r}) \cdot V(\vec{r}) \cdot \Psi(\vec{k}_f, \vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.16)$$

Im Rahmen der kinematischen Streutheorie wird ein vereinfachtes Modell zur Beschreibung von Mehrfachstreuung verwendet. In erster Näherung wird Mehrfachstreuung vernachlässigt. Die Wellenfunktion $\Psi(\vec{k}_f, \vec{r})$ bezeichnet den Endzustand der Wellenfunktion nach der Streuung. Nun wird die gestreute Amplitude als Summe über ebene Partialwellen beschrieben, die von verschiedenen einzelnen Streuzentren an der Oberfläche von den Positionen \vec{r}_n ausgehen. Dies ist schematisch in Abb. 1.8b) dargestellt.

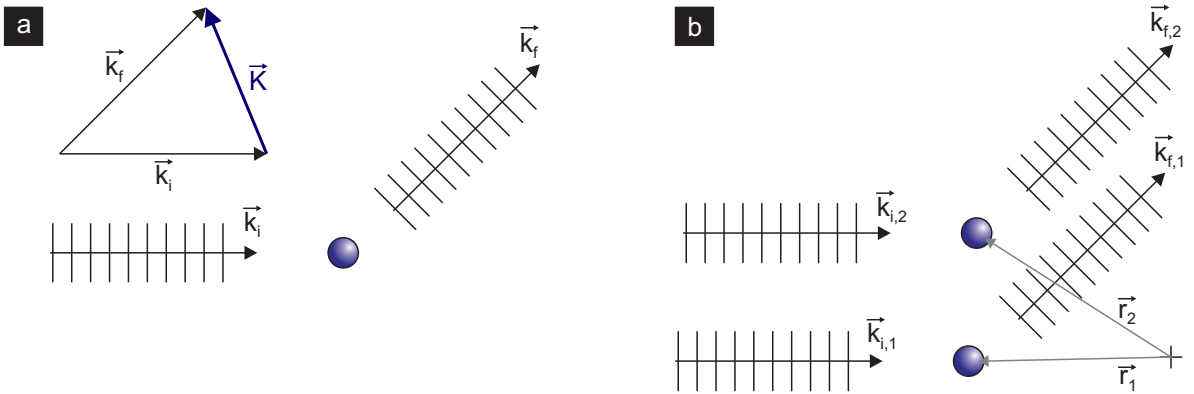


Abbildung 1.8: a) Schematische Darstellung eines einzelnen Streuereignisses. \vec{k}_i bezeichnet den einfallenden Wellenvektor, \vec{k}_f den Ausfallenden. Die Differenz beider Vektoren wird mit dem Streuvektor \vec{K} bezeichnet. b) Im Falle von Mehrfachstreuung wird im Rahmen der kinematischen Näherung eine Summation über mehrere Streuzentren verwendet, die an den Orten \vec{r}_i stattfinden. Abbildung angelehnt an Abb. 1.4 aus [55].

Man erhält für die summierte Intensität $I(\vec{k})$:

$$I(\vec{k}) = |\Psi|^2 = \left| \sum_{n=1}^N f(\vec{r}_n, \vec{k}_i, \vec{k}_f) \cdot e^{i\vec{K}\vec{r}_n} \right|^2. \quad (1.17)$$

Die in Gl. 1.17 bezeichneten Größen sind der Wellenvektor der einfallenden Welle \vec{k}_i , der Wellenvektor der ausfallenden Welle \vec{k}_f , der Vektor auf die Einheitszelle im Realraum \vec{r}_n und der Streuvektor $\vec{K} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$. In zweiter Näherung wird die Bornsche Näherung verwendet. Dies bedeutet die resultierende Welle nach der Streuung wird analog zur einfallenden Welle vor dem Streueignis

beschrieben. Es resultiert daraus, dass der Formfaktor ortsunabhängig ist und einzig vom Impulsübertrag \vec{K} abhängt (siehe Abb. 1.8a)).

Nun wird zur Vereinfachung die Oberfläche eines Kristalls in eine gleichmäßige Anordnung von unendlich tief in das Volumen ausgedehnten Einheitszellen betrachtet (vgl. Abb. 1.9). Alle Einheitszellen weisen den selben Formfaktor $f(\vec{k}_i, \vec{K})$ auf. So können alle Formfaktoren $f(\vec{r}_n, \vec{k}_i, \vec{K})$ als gemeinsamer Formfaktor

$$F(\vec{K}, \vec{k}_i) = \left| f(\vec{K}, \vec{k}_i) \right|^2 \quad (1.18)$$

geschrieben werden. Mehrfachstreuung findet hier also nur innerhalb einer Einheitszelle statt. Zwischen den Einheitszellen findet nur Einfachstreuung statt. Die Mehrfachstreuung wird durch den dynamischen Formfaktor F beschrieben. Folglich kann die Streuintensität als Produkt aus dem dynamischen Formfaktor F und dem Gitterfaktor G geschrieben werden. Gleichung 1.17 ergibt sich nun zu:

$$\begin{aligned} I(\vec{K}, \vec{k}_i) &= F(\vec{K}, \vec{k}_i) G(\vec{K}) \\ &= \left| f(\vec{K}, \vec{k}_i) \right|^2 \left| \sum_n e^{i\vec{K}\vec{r}_n} \right|^2. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Der dynamische Formfaktor F bestimmt im Wesentlichen die integrale Intensität und der Gitterfaktor G die Intensitätsverteilung der Beugungsreflexe. Wäre die untersuchte Oberfläche perfekt und defektfrei, so würden scharfe Beugungsreflexe an den Bragg-Positionen auftreten. Eine Abweichung bzw. das Auftreten von Defekten führt jedoch nach [56] zu einer Aufweitung der Reflexintensität. Da die Intensität der gestreuten Elektronen erhalten ist, gilt:

$$\int_{\text{BZ}} G(\vec{K}) dK = 1. \quad (1.20)$$

In dem hier verwendeten Aufbau ist aufgrund dem nahezu senkrechten Einfall der Elektronen bei Verwendung der 'internen Scan-Geometrie', die parallele Komponente \vec{k}_{\parallel} des Streuvektors \vec{K} als konstant anzusehen. Da nur in \vec{k}_{\perp} die Energie E einfließt, ändert sich der Formfaktor F nur mit der Elektronenenergie E , dem Einfallswinkel φ und dem Streuvektor \vec{K} .

1.2.2 Die Transferweite

Im experimentellen Aufbau wird ein Elektronenstrahl endlicher Ausdehnung an der Oberfläche gebeugt. Der Bereich auf der Probe der untersucht werden kann, kann mit dem Begriff der Transferweite erläutert werden. Die Transferweite bezeichnet den maximalen Abstand zweier Streuzentren, bei dem gestreute Elektronen noch interferieren können. Sie ist gegeben durch

$$T = \frac{k_{01}}{\Delta k} a_0. \quad (1.21)$$

Hier ist k_{01} der Abstand zwischen den in einem LEED-Bild gemessenen Zentralspots der 0. und der 1. Ordnung, Δk die Halbwertsbreite (HWB) des Zentralreflexes und a_0 der Atomreihenabstand der

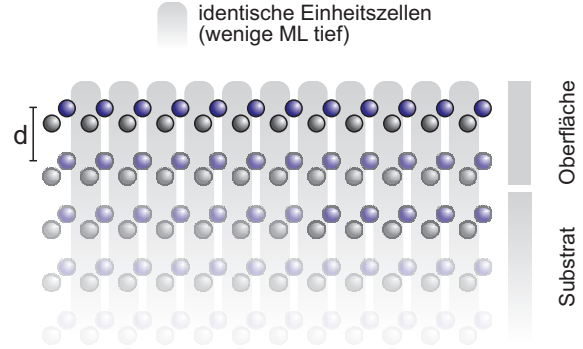


Abbildung 1.9: In der kinematischen Streutheorie wird hier ein Kristall als bestehend aus identischen lateral verschobenen identischen Einheitszellen betrachtet. Mehrfachstreuung findet nur innerhalb der Einheitszelle statt.

verwendeten Oberfläche [52]. Die Transferweite ist ein Maß für die Güte des Instrumentes und wird bei Beugung an einer möglichst perfekten, defekt- und stufenfreien Oberfläche bei einer In-Phase Bedingung ermittelt. Typischerweise liegt sie im Bereich zwischen 50 nm und 100 nm.

1.2.3 Die Ewald-Konstruktion

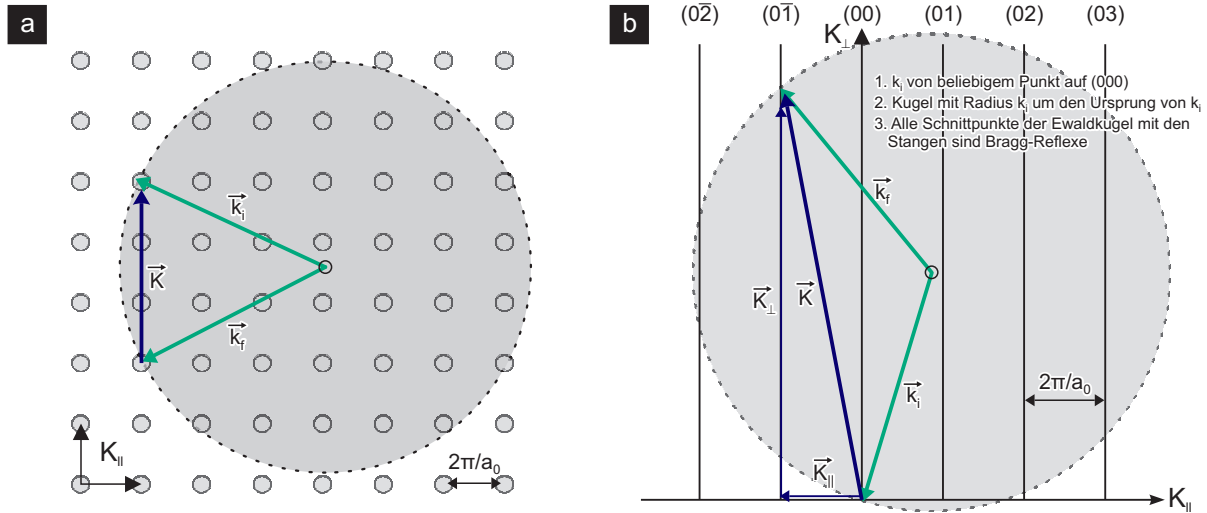


Abbildung 1.10: a) Beispielhaft eine Skizze des reziproken Gitters in 'Aufsicht'. Der einfallende Strahl \vec{k}_i endet auf einem reziproken Gitterpunkt. Aufgrund elastischer Streuung liegt der ausfallende Vektor auf einem Kreis mit dem Radius $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$ mit dem Ursprung im Startpunkt von \vec{k}_i . Beugungsreflexe entstehen an den Stellen, wo die Lauebedingung erfüllt ist, das heißt an den Schnittpunkten des Kreises mit dem Gitter. b) 'Seitenansicht' der Struktur aus a) - auch hier treten Beugungsreflexe an den Schnittpunkten der Ewald-Kugel mit den Stangen auf.

Nach Gl. 1.9 findet Beugung nur unter Austausch eines reziproken Gittervektors \vec{G} statt. Wenn ein Impulsübertrag stattfindet, gilt folglich:

$$\Delta k = \vec{k}_i - \vec{k}_f = \vec{K} = \vec{G}. \quad (1.22)$$

Dies bedeutet voll elastische Streuung. Der Versuch, die konstruktive Interferenz von Reflexen bei einem Beugungsexperiment anschaulich darzustellen, gelang P. P. EWALD 1913 [57]. Hier werden als Folge der elastischen Streuungen bei einem Beugungsexperiment alle Reflexe auf einer Kugeloberfläche abgebildet - der Ewald-Kugel. Abbildung 1.10a) zeigt eine Skizze des reziproken Gitters eines 3D Kristalls. Der einfallende Strahl \vec{k}_i fällt von einem beliebigen Punkt im Raum auf einen Gitterpunkt. Da die Streuung elastisch ist, muss der ausfallende Strahl \vec{k}_f den selben Betrag haben: $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$. Dies hat zur Folge, dass alle möglichen Endpunkte von \vec{k}_f auf einer Kugel mit dem Radius $|\vec{k}_i|$ um den Ursprung von \vec{k}_i liegen. Diese ist in Abb. 1.10a) grau markiert und wird die Ewald-Kugel genannt. Bei einem Beugungsexperiment treten nun an jenen Punkten Reflexe auf, an denen sich die Ewald-Kugel und das reziproke Gitter schneiden. Denn genau hier ist die Lauebedingung erfüllt und Gl. 1.22 gilt.

Beim Übergang vom unendlich ausgedehnten 3D-Kristall zu einem realen Kristall mit einer Oberfläche entstehen an der Oberfläche nicht nur neue Zustände, sondern durch die Brechung der Periodizität des Kristalls gehen die diskreten Punkte des reziproken Gitters zu Gitterstäben parallel zur Oberflächennormalen über. Dies ist in Abb. 1.10b) gezeigt. Zu beachten ist, dass hier das Koordinatensystem nicht durch $K_{\parallel,x}$ und $K_{\parallel,y}$, sondern durch K_\parallel und K_\perp aufgespannt wird. Dies bedeutet

Panel b) in Abb. 1.10 steht senkrecht auf Panel a). Auch hier lässt sich entsprechend die Ewald-Kugel beschreiben: Ein einfallender Strahl \vec{k}_i endet stets auf dem Ursprung des reziproken Raums (000). Um den Ursprung von \vec{k}_i ist die Lauebedingung immer da erfüllt, wo die Ewald-Kugel mit dem Radius $|\vec{k}_i|$ eine Gitterstange schneidet. Die Differenz zwischen einfallendem und ausfallendem Strahl ist auch hier durch einen Gittervektor \vec{K} gegeben.

1.2.4 Die Oberflächen-Debye-Temperatur

Da in dieser Arbeit der thermische Einfluss auf LEED-Bilder nicht Hauptgegenstand der Untersuchung ist, wird hier nur eine knappe Zusammenfassung dargestellt. Näheres zur Temperaturabhängigkeit bei Beugungsexperimenten ist zum Beispiel in [55, 58–61] zu finden.

Bei einer Änderung der Temperatur wird das Schwingungsverhalten der (Oberflächen-) Atome bezüglich ihren Gleichgewichtspositionen \vec{r}_n beeinflusst. Ihre Amplitude sei dabei \vec{u}_n . Die Bewegungen der Atome haben eine Minderung der Reflexintensität zur Folge. Dieses Verhalten ist als der Debye-Waller-Effekt bekannt bzw. wird durch den Debye-Waller Faktor $2M$ beschrieben [37, 62–64]. Der Debye-Waller-Effekt beschreibt die Abhängigkeit der Reflexintensität von der Temperatur mit²:

$$I(T) = I(0) \cdot e^{-2M}. \quad (1.23)$$

Der Debye-Waller Faktor $2M$ ist hierbei die mathematische Projektion - das Skalarprodukt - der Auslenkung \vec{u}_n der Oberflächenatome auf den Streuvektor \vec{K} . Da beide Größen unkorreliert sind, kann ein gemittelter Beitrag für den Effekt in allen drei Raumrichtungen angenommen werden:

$$2M = \langle (\vec{K} \cdot \vec{u})^2 \rangle = |\vec{K}|^2 \langle \vec{u}^2 \rangle \langle \cos^2 \theta \rangle = |\vec{K}|^2 \langle \vec{u}^2 \rangle \frac{1}{3}. \quad (1.24)$$

Zur weiteren Beschreibung kann ein aus der Ruhelage ausgelenktes und schwingendes Atom als harmonischer Oszillator mit der mittleren quadratischen Auslenkung $\langle \vec{u}^2 \rangle$, der Masse m und der Schwingungsfrequenz ω betrachtet werden.³ Für dessen mittlere potentielle Energie gilt:

$$\langle U \rangle = \frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m \omega^2 \langle \vec{u}^2 \rangle. \quad (1.25)$$

Mit der Debyefrequenz $\omega_D = \frac{k_B \theta_D}{\hbar}$ erhält man aus Gl. 1.25 einen Beitrag für die mittlere quadratische Auslenkung zu:

$$\begin{aligned} \langle \vec{u}^2 \rangle &= 3 \frac{k_B T}{m \cdot \omega_D^2} \\ &= \frac{3 \hbar^2 T}{m \cdot k_B \theta_D^2}. \end{aligned} \quad (1.26)$$

Setzt man dies nun in Gl. 1.24 und dann in Gl. 1.23 ein, so erhält man für die Temperaturabhängigkeit der Intensität eines Beugungsreflexes:

$$I(T) = I(0) \cdot \exp \left(- \frac{|\vec{K}|^2 \hbar^2 T}{m \cdot k_B \theta_D^2} \right). \quad (1.27)$$

²Für die Folgende Betrachtung wird aufgrund der Übersichtlichkeit und der später verwendeten Analyse nur der „Null-Phonen-Beitrag“ $I_{zero}(2M) = e^{-2M}$ [60] betrachtet.

³In der Literatur wird häufig auch die Näherung über die Debye-Zustandsdichte durchgeführt. Dabei ergeben sich Werte für die Oberflächen-Debye-Temperatur, die um $\sqrt{3}$ größer sind.

Da genau diese Temperaturabhängigkeit der Beugungsintensität in LEED-Experimenten zugänglich ist, kann ein solches Experiment Werte für die Oberflächen-Debye-Temperatur der untersuchten Probe liefern.

1.2.5 Entzerrung von SPA-LEED-Bildern

Wie jede licht-optische Abbildung mit Hilfe einer Linse aus Glas, weist auch ein elektronen-optisch gewonnenes Bild Verzerrungen auf. Bei der Charakterisierung von Gitterparametern und Winkeln durch die Bestimmung von Abständen in LEED-Bildern verursachen Abbildungsfehler folglich direkt Fehler in der ermittelten Größe. Die Genauigkeit des finalen Wertes für z. B. einen Gitterparameter [65] ist somit an die Genauigkeit der Korrektur von Verzerrungen in LEED-Bildern gebunden.

Es können verschiedene Verzerrungen auftreten, die jeweils durch verschiedene Effekte verursacht werden. Betrachtet wird zuerst ein SPA-LEED-Bild, das im perfekten senkrechten Einfall aufgenommen wurde. Der Impulsübertrag im SPA-LEED ist stets $\Delta K = \vec{K} = |\vec{k}_i| - |\vec{k}_f| = 2k_i \cdot \cos(\vartheta)$, wobei ϑ der Winkel zwischen einfallendem und ausfallendem Elektronenstrahl ist. Bauartbedingt liegt dieser Winkel zwischen 2,5° und 3,5° und kann in guter Näherung vernachlässigt werden, sodass für den Impulsübertrag im SPA-LEED gilt:

$$\Delta K = \vec{K} = 2k_i \quad (1.28)$$

Der Gesamtimpulsübertrag ist in Abb. 1.11 durch dunkelblaue Pfeile gekennzeichnet. Weiterhin ist ersichtlich, dass gilt:

$$\sin(\alpha) = \frac{|\vec{k}_{||}|}{\Delta K} \quad (1.29)$$

bzw.

$$k_{||}(\alpha) = \sin(\alpha) \cdot \Delta K. \quad (1.30)$$

Aus Gl. 1.28 und Gl. 1.30 folgt dann ein Zusammenhang zwischen dem Streuwinkel α und dem erwarteten Wert für einen reziproken Gitterwert $k_{||}$, als Funktion der Elektronenenergie,

die durch $\Delta K = 2k_i = \frac{4\pi}{\lambda_{\text{el}}} = 4\pi\sqrt{\frac{E(\text{eV})}{150.4}}$ ein-
 (a) gezeigt. Da üblicherweise jedoch viel kleinere
 , als es in Abb. 1.11 gezeigt ist, ist dieser Effekt
 nktion hier noch nahezu linear ist.

Qualitativ bedeutet das, dass die äquidistanten Reflexe bspw. einer $\text{Si}(7 \times 7)$ -Rekonstruktion, in einem SPA-LEED-Bild nach Außen hin einen immer größeren Abstand aufweisen sollten. Dies entspricht einer kissenförmigen Verzeichnung. Experimentell ist jedoch genau das entgegengesetzte Verhalten zu beobachten. Abb. 1.12a) zeigt ein 1D-Linienprofil entlang einer $\text{Si}(111) - (7 \times 7)$ -Haupttrichtung. Für die Veranschaulichung wurde dieses Linienprofil gewählt, da es eine Vielzahl an

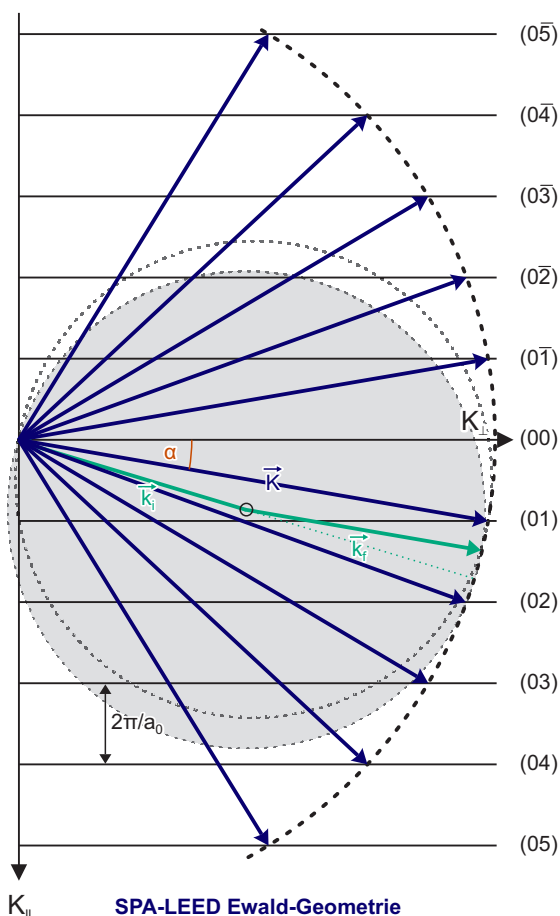


Abbildung 1.11: SPA-LEED Ewald-Geometrie nach Abb. 1.10. Für höhere Werte von ΔK (hier blau) werden immer größere Winkel α benötigt.

geht. Das entsprechende Verhalten ist in Abb. 1.14a) gezeigt. Da üblicherweise jedoch viel kleinere Bereiche des reziproken Raums abgebildet werden, als es in Abb. 1.11 gezeigt ist, ist dieser Effekt relativ klein, da die Ablenkung durch die Sinus-Funktion hier noch nahezu linear ist.

Reflexen bietet. In einem nicht verzerrten LEED-Bild wird der Impulsraum zwischen dem Si(00)- und dem Si(10)-Spot in sieben gleiche Teile geteilt. Folglich wäre ein konstanter Abstand zwischen den Reflexpositionen zu erwarten. Bei einer Skalierung auf 100 %SBZ (engl.: surface brillouin-zone, SBZ) entspricht dies einem konstanten Abstand von 14,29 %SBZ. Fittet man nun jedoch die einzelnen Reflexpositionen an und trägt den Abstand zu ihrem Nachbar über ihrer Position auf, so zeigt sich, dass die Reflexabstände zum Rand hin stark abnehmen, also näher zusammen wandern. Als Reflexposition wurde hier der mittlere Abstand zweier benachbarter Reflexe gewählt. Folglich benötigt man hier geringere Ablenkwinkel, also geringere Ablenkspannung, um identisches $k_{||}$ bzw. Streuwinkel, zu erhalten. Die Folge ist eine tonnenförmige Verzeichnung.

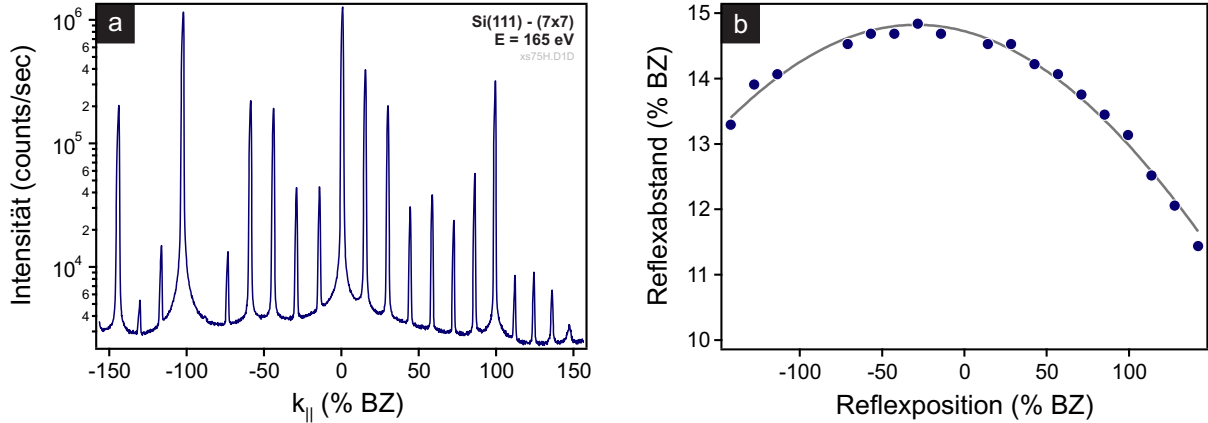


Abbildung 1.12: a) 1D-Linienprofil durch eine Si(111)-(7 × 7)-Haupttrichtung. b) Auftragung des mittleren Reflexabstandes als Funktion der Reflexposition.

Es gibt einen nicht-linearen Effekt, der die geometrische Verzerrung, die durch die Ewald-Konstruktion gegeben ist, überkorrigiert. Als Ursache für die Überkorrektur kann die nicht lineare Abbildung der Elektronenoptik des Instrumentes angesehen werden. Aus Daten einer Veröffentlichung von P. ZAHL ET AL. [66] lässt sich die Nicht-Linearität der Abhängigkeit der Ablenkspannung vom Ablenkwinkel darstellen.

Ein Vergleich der durch die Schangeometrie gewonnenen Verzerrung mit der Verzerrung durch die Elektronenoptik zeigt deutlich die Überkorrektur: In Abb. 1.14a) ist die resultierende kissenförmige Verzeichnung durch die Schangeometrie zu sehen. Dies bedeutet, dass unter einem Winkel α zu kleine Werte von $k_{||}$ gefunden werden - die Reflexe liegen außen weiter auseinander. Abb. 1.14b) zeigt die Verzeichnung durch die Elektronenoptik. Durch die Nicht-Linearität der Elektronenoptik benötigt man für identische Streuwinkel vergleichsweise weniger Ablenkspannung - die Reflexe liegen außen näher zusammen. In Abb. 1.14c) ist die, allein unter Berücksichtigung der beiden hier diskutierten Effekte gewonnene, resultierende Funktion zu erkennen. Im Vergleich zu einer unverzerrten Abbildung findet man unter einem gegebenen Streuwinkel α zu große Werte für $k_{||}$. Die Verzeichnung bleibt folglich tonnenförmig und die elektronenoptischen Abbildungsfehler dominieren das Beugungsbild.

Abbildung 1.13a) zeigt die berechnete Abhängigkeit der vertikalen Bewegung des Elektronenstrahls als Funktion des Abstandes von der Elektronenlinse (links skizziert) und des Spannungsverhältnisses. Für verschiedene Ablenkspannungen U (bei fester Elektronenenergie E) liegt der Brennpunkt der elektronenoptischen Linse in unterschiedlichem Abstand d von der Linse. Aus diesen Daten lässt sich (identische x- und y-Skalierung vorausgesetzt) der Austrittswinkel des Elektronenstrahls (im Wesentlichen) als Funktion der Ablenkspannung auftragen. Dies zeigt Abb. 1.13b). Es ist zu erkennen, dass für zunehmende Beugungswinkel α immer geringere Ablenkspannungen benötigt werden. Dies entspricht qualitativ dem experimentell beobachteten Verhalten: Im Vergleich zu einer

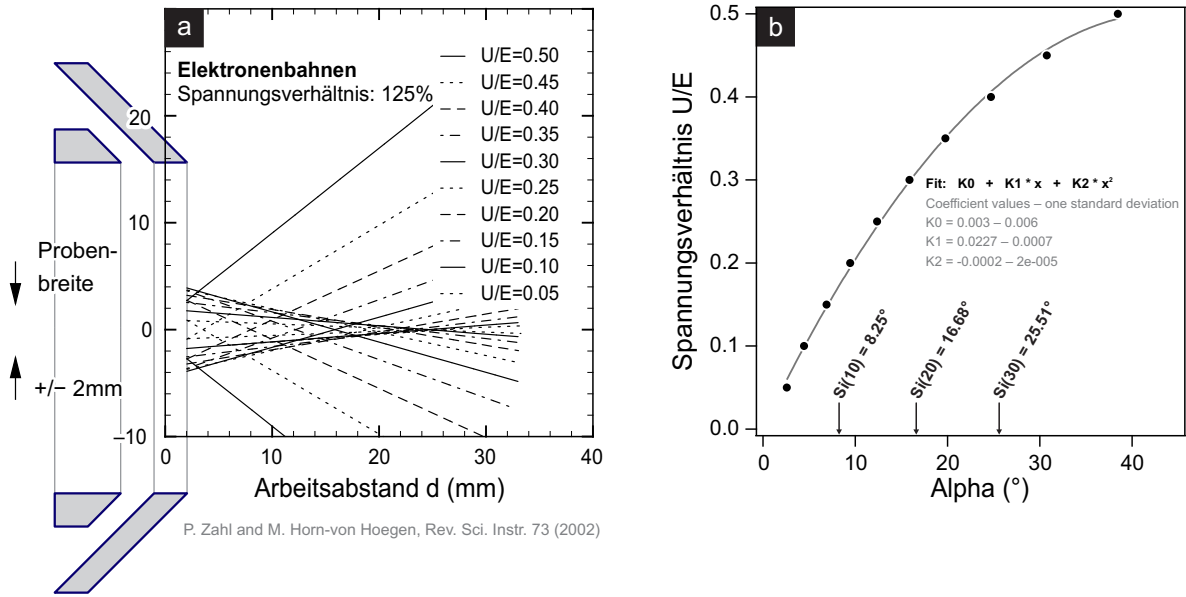


Abbildung 1.13: a) Rechnung der Eingangslinse eines *Coneshaped* SPA-LEEDs von P. ZAHL ET AL. [66]. b) Aus den Daten aus a) gewonnene Abhängigkeit des Spannungsverhältnisses des Quotienten aus Beschleunigungsspannung U und der Elektronenenergie E vom Streuwinkel α .

nicht verzerrten Abbildung, wird hier eine vergleichsweise geringere Ablenkspannung benötigt, um identische Streuwinkel zu erhalten.

Um ein entsprechendes Linienprofil, wie es in Abb. 1.12 gezeigt ist, zu entzerren, muss dafür gesorgt werden, dass Abstände, die im Beugungsbild äquidistant sein sollten, auch äquidistant sind. Die an die Messdaten angefitte parabelförmige Krümmung (in Abb. 1.14d) skizziert) muss *geradegebogen* werden. Dies lässt sich für jeden Punkt im Profil durch

$$f(x' - x_0) = c(x') \cdot (x' - x_0) = \frac{y(x_0) \cdot (x' - x_0)}{\int_{x_0}^{x'} y(x) dx} \cdot (x' - x_0) \quad (1.31)$$

erreichen. x' bezeichnet hierbei die zu korrigierende Position und $y(x_0)$ den Scheitelpunkt der gefitteten Parabel. Auf diesen Punkt, also auf diesen mittleren Abstand, werden alle anderen Abstände korrigiert. $y(x_0) \cdot (x' - x_0)$ stellt die in Abb. 1.14d) dunkelblau markierte Fläche unter der idealen Gerade, also der nicht verzerrten Abbildung, dar. Das Verhältnis aus der Fläche unter der nicht korrigierten Funktion und der angefiteten verzerrten Parabel ergibt den Korrekturfaktor $c(x')$. Durch Multiplikation des Korrekturfaktors mit jedem Abstand $(x' - x_0)$ der Messdaten lässt sich so entweder Pixel für Pixel die gesamte Kurve entzerren, oder aber auch direkt nur zwei gegebene Abstände korrigiert bestimmen. Der durch dieses einfache Verfahren korrigierte Fehler liegt in der Größenordnung von etwa 0,5 % – 2 %. Näheres zu den so in dieser Arbeit durchgeführten Korrekturen verschiedener Gitterparameter ist im jeweiligen Kapitel zu finden.

Neben der (meist) radialsymmetrischen elektronenoptischen Verzerrung kann jedoch auch eine weitere geometrische Fehlabbildung das SPA-LEED-Bild enorm verfälschen: Der Rotationswinkel der untersuchten Probe. So kann es durch Fehljustage, oder durch wissenschaftliche Anforderung dazu kommen, dass die Probe nicht mehr möglichst senkrecht vor dem SPA-LEED steht, sondern verkippt ist. Als Extrembeispiel dieses Effektes ist hier die RHEED-Technik zu nennen. LEED-Bilder die unter extrem streifenden Einfallswinkel aufgenommen wurden, zeigen eine sehr starke Verzerrung auf und sind nicht mehr analog zu den gewohnten LEED-Bildern auszuwerten. Doch auch das SPA-LEED-Instrument bedingt in bestimmten Anwendungsfällen die Rotation der Probe.

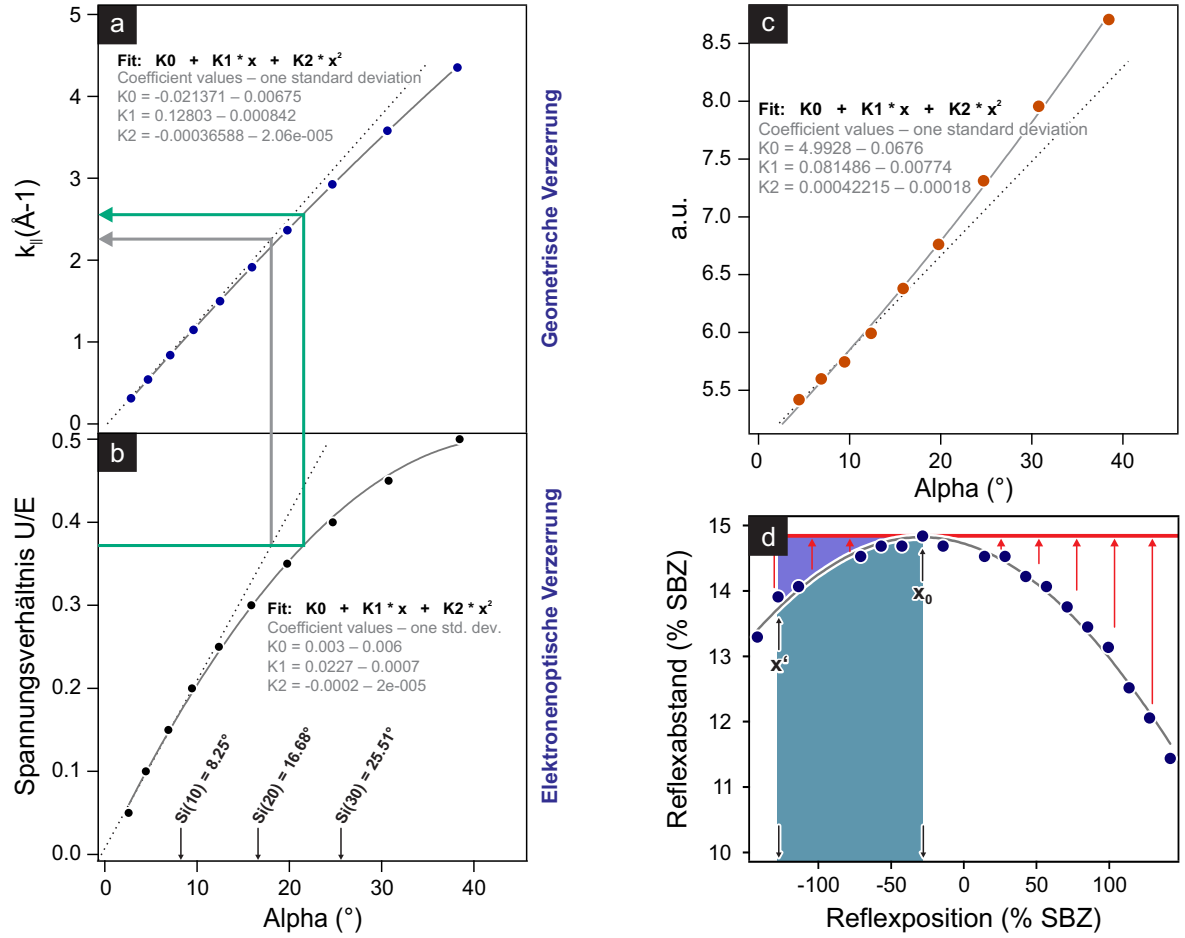


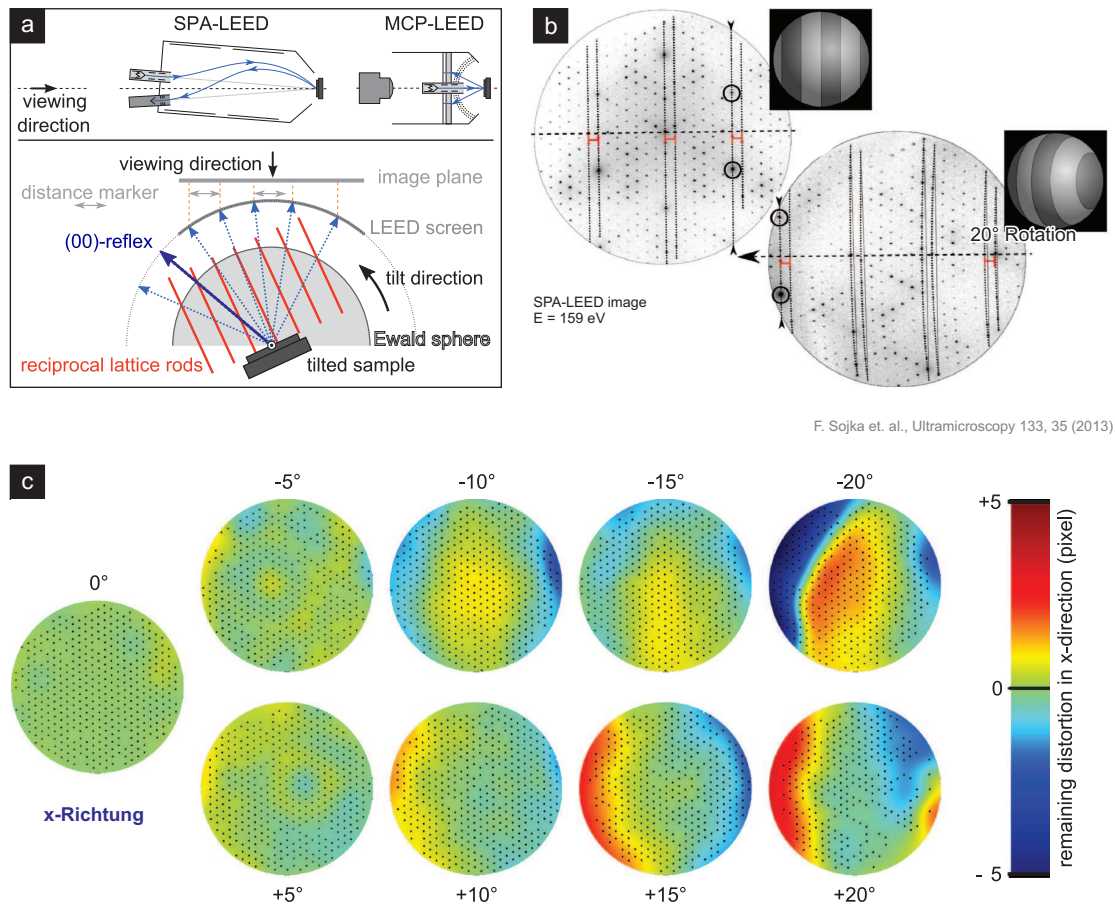
Abbildung 1.14: a) Geometrische Verzerrung durch Abbildung des äquidistanten reziproken Raums auf die Ewald-Kugel. b) siehe Abb. 1.13b). c) Mathematisch resultierendes Verhalten: unter einem Winkel α sind zu große Werte für $k_{||}$ zu finden. Bzw.: eine tonnenförmige Verzeichnung. c) schematische Lösung des Problems: aus der gezeigten Kalibrationskurve muss eine Korrekturfunktion errechnet werden die dafür sorgt, dass alle Reflexabstände (die äquidistant sein sollten) äquidistant sind.

Sollen z. B. höhere Beugungswinkel betrachtet werden, so muss die Probe dafür rotiert werden. Weiterhin kann mittels der zweiten Elektronenkanone, wie in Kap. 3.3.4 beschrieben, eine Vielzahl an interessanten Fragestellungen untersucht werden, wozu die Probe jedoch auf einen Einfallswinkel von etwa 60° rotiert werden muss.

Neben der generellen Beschreibung der Möglichkeiten der Korrektur von LEED-Daten im Allgemeinen [67] wurde von F. SOJKA ET AL. [68] die Software LEEDCAL entwickelt, mit der die in dieser Arbeit als entzerrt gekennzeichneten LEED-Bilder entzerrt worden sind. Abb. 1.15 a) verdeutlicht nochmals die Ursache der asymmetrischen Verzeichnung, die durch eine Probenrotation hervorgerufen wird. Bei der Rotation der Probe ist der Schnitt durch den Reziproken Raum, der im LEED-Bild gezeigt wird, ebenfalls verkippt und in diesem Fall wären Abstände zum rechten Bildrand hin größer als zum linken Bildrand hin. Entsprechende SPA-LEED-Bilder vor und nach einer Rotation um 20° sind in Abb. 1.15b) gezeigt. Beispielhaft wurden hier zwei Reflexe markiert, um den Effekt durch die Rotation zu veranschaulichen. Die Software LEEDcal erlaubt die Korrektur von LEED-Bildern (jeglicher Art)⁴ in zwei Schritten. Zuerst wird anhand einer bekannten Geometrie, beispielsweise der Si(111)-(7 × 7)-Rekonstruktion eine Verzeichnungsmatrix erstellt. Hierzu

⁴Die Software verwendet als Ein- und Ausgabe Datenformat Windows Bitmap Files, sodass verschiedenste LEED-Bilder verarbeitet werden können.

werden möglichst viele Reflexe im Bild von der Software automatisch gefunden und ihre Position bestimmt. Anhand der gewählten, bekannten Überstruktur wird dann ein Vektorfeld erzeugt, welches die Differenz der Soll-Position jedes Reflexes zu seiner Ist-Position darstellt. Ein solches resultierendes Vektorfeld ist beispielhaft in Abb. 1.15c) für die x-Richtung dargestellt. In einem zweiten Schritt können nun alle weiteren Bilder, die unter identischen elektronischen und geometrischen Bedingungen entstanden sind, in einer Stapelverarbeitung mit der zuvor gewonnenen Korrekturmatrix korrigiert werden. Weitere Details zu den verwendeten Fit-Funktionen, der mathematischen Korrektur sowie ihrer Genauigkeit sind in [68] zu finden.



F. Sojka et. al., Ultramicroscopy 133, 35 (2013)

Abbildung 1.15: a) Schematische Darstellung des Einflusses der Probenrotation auf die Bildverzerrung. Es kommt zur asymmetrischen Verzeichnung. b) SPA-LEED-Bild vor (links) und nach (rechts) einer Rotation um 20° ; Elektronenenergie $E = 159 \text{ eV}$. Die schwarz gestrichelte Linie zeigt die Richtung der Rotation an. Zur Orientierung wurden in beiden Bildern zwei identische LEED-Reflexe mit schwarzen Kreisen markiert. c) Von der Software LEEDCAL errechnete Verzeichnungsmatrizen für die ortsauflöste Stärke der Verzeichnung im SPA-LEED-Bild in x-Richtung. Abbildungen übernommen aus der eigenen Publikation [68].

1.3 Grundlagen der Rastersondenmikroskopie

Elektronenbeugung ist eine hervorragende Methodik zur Untersuchung von Oberflächen. Möchte man jedoch bezüglich Topografie oder auch bezüglich elektronischer Eigenschaften von Oberflächen eine lokale Aussage machen, so bringt die Elektronenbeugung aufgrund der vergleichsweise hohen Transferweite keine neuen Erkenntnisse. Eine häufig verwendete Methode ist die so genannte Rastersondenmikroskopie. Hierbei wird die Oberfläche in sehr kleinen Schritten abgerastert und je nach Beschaffenheit der verwendeten Sonde werden dabei unterschiedliche Informationen erhalten. Diese Methodik schränkt im Allgemeinen das zu untersuchende Phänomen hinsichtlich zeitlicher

Veränderung stark ein. Da das Rastern eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, muss die zu untersuchende Oberfläche über den gesamten Zeitraum unverändert bleiben. Einen guten Überblick über die Rastersondenmikroskopie ist u. a. bei BUSHAN [69] und WIESENDANGER [70] zu finden.

Für die vorliegende Arbeit wurden zwei verschiedene Arten von Rastersondenmikroskopen verwendet. Ein Großteil der Messdaten sind mit einem Rastertunnelmikroskop (engl.: scanning tunneling microscope, STM) entstanden [70, 71]. Hier wird der quantenmechanische Tunneleffekt verwendet, um anhand eines messbaren Stroms einen definierten Abstand zwischen einer sehr feinen, atomar scharfen, Tunnelspitze und der leitenden Probe einzustellen [72, 73]. Beim folgenden Abrastern der Probe wird durch eine elektronische Regelung der Abstand weiterhin konstant gehalten, was bedeutet, dass sich die Morphologie der Probe durch ein Anpassen des Abstandes zwischen Spitze und Probe mittels der Regelungstechnik abbilden lässt. Das zweite hier verwendete Mikroskop stellt ein Rasterkraftmikroskop (engl.: atomic force microscope, AFM) dar. Regelungstechnik und das Abrastern der Probenoberfläche sind hier identisch. Allerdings wird zur Detektion der Topografie der Probenoberfläche nicht der Tunneleffekt, sondern die quantenmechanische repulsive Abstoßung der Oberflächenatome mit einer speziellen Sonde genutzt [69]. Die Sonde wird mittels des Piezoelektrischen Effekts zur Schwingung angeregt. Befindet sich diese Sonde nun im Abstand weniger Å zur Probenoberfläche so wird durch die repulsive bzw. attraktive Kraft zwischen der Sonde und der Probenoberfläche die Schwingungsfrequenz geändert. Durch Nachregulieren des Abstandes zwischen der Sonde und der Probe lässt sich folglich auch hier die Topografie der Probenoberfläche abbilden. Da die in dieser Arbeit gezeigten AFM-Messungen nur einen geringen Teil der Mikroskopieaufnahmen darstellen, wird hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nur weiter auf das Rastertunnelmikroskop eingegangen.

1.3.1 Entwicklung und Funktionsweise des Rastertunnelmikroskops

Der Entwicklung des STMs gingen zwei bedeutsame Entdeckungen voraus: Zum Einen der 1972 von RUSSEL YOUNG ET AL. entwickelte *Topografier*, der das Rastern einer Oberfläche mittels zwei Piezoelementen ermöglicht hat, und zum anderen die Tunnelexperimente von TEAGUE, 1978. Die Vereinigung beider Techniken (1983) verhalf den Entwicklern BINNIG und ROHRER, zusammen mit dem Erfinder des Elektronenmikroskops ERNST RUSKA, 1986 zum Nobelpreis [74, 75]. Der schematische Aufbau eines solchen Mikroskops mit seiner Funktionsweise ist in Abb. 1.16a) gezeigt.

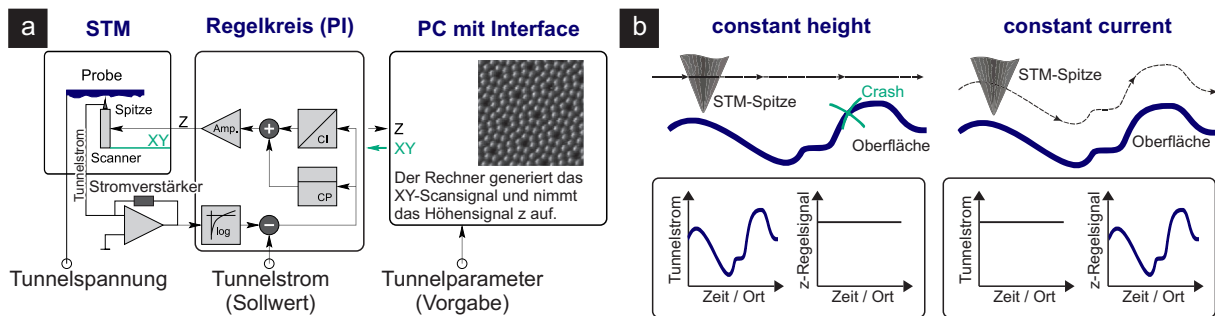


Abbildung 1.16: a) Schematische Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops. b) Darstellung der beiden Scanmodi *constant height* und *constant current* sowie der Aufnahme der Topografie. Abbildung sinnbildend übernommen aus [76].

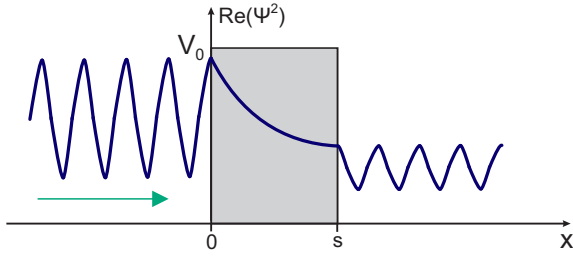


Abbildung 1.17: Darstellung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi|^2$ vor, in und nach dem Durchlaufen einer (in grau dargestellten) Barriere der Höhe V_0 .

Bei einem Rastertunnelmikroskop wird eine elektrisch leitende Spitze mit einem Abstand von wenigen Å über eine Oberfläche geführt, wobei bereits 1982 die Stabilisierungsgrenze des Abstands bei 0,2 Å lag [75]. Um ein Bild der Oberfläche zu erhalten, wird diese mit der Tunnelspitze, wie in Abb. 1.16 aus [76] schematisch dargestellt, abgerastert. Die Bewegung der Spitze erfolgt durch Piezoelemente, die den Scanner des STMs bilden. Liegt bei fest eingestelltem Abstand zwischen der Spitze und der Probe

eine Spannung an dieser an, so lässt sich aufgrund des enorm geringen Abstands zwischen Spitze und Probe ein verschwindend geringer Tunnelstrom im Bereich einiger pA bis nA messen. Dieser Betriebsmodus wird *constant-height*-Modus genannt. Beim Rastern über die Probe ändert sich in Abhängigkeit der Topografie der Probenoberfläche der messbare Tunnelstrom. In diesem Fall enthält, wie in Abb. 1.16b) im unteren Teil skizziert, der Strom die Informationen über die lokale Zustandsdichte (engl.: local density of states, LDOS) der Oberfläche.

In den meisten Fällen des Messaufbaus wird jedoch der *constant-current*-Modus verwendet. Dabei wird über eine Regelelektronik dafür gesorgt, dass ein konstanter Tunnelstrom vorliegt. Der PI-Regler (proportional-integral Regler) vergleicht den Tunnelstrom mit einem Sollwert und gibt eine Spannung aus, die nachverstärkt den Abstand von der Spitze zur Probe nachregelt. Aus dem Regelsignal zum Verfahren der Spitze in z-Richtung kann dann die Topografie der Oberfläche abgebildet werden.

1.3.2 Der eindimensionale Tunneleffekt

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens der Energie $E < V_0$, das auf eine Barriere der Höhe V_0 trifft, ist durch das Betragsquadrat $\psi^2(x)$ seiner Wellenfunktion $\psi(x)$ gegeben. Das Verhalten der Wellenfunktion wird über die stationäre Schrödingergleichung beschrieben:

$$H\psi = E\psi \quad (1.32)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right) \psi = E\psi. \quad (1.33)$$

Nach [77] ergeben sich mit dem allgemeinen Ansatz $\psi(x) = A \cdot e^{ikx} + B \cdot e^{-ikx}$ stehende Wellen außerhalb und eine exponentiell abklingende Wellenfunktion innerhalb der Barriere aus Abb. 1.17:

$$\begin{aligned} \text{für } x < 0 \quad \psi(x) &= A \cdot e^{i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x} + B \cdot e^{-i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x} \\ \text{für } 0 < x < s \quad \psi(x) &= C \cdot e^{\frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}x} + D \cdot e^{-\frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}x} \\ \text{für } x > s \quad \psi(x) &= T \cdot e^{i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x}. \end{aligned} \quad (1.34)$$

Die Koeffizienten A, B, C, D und T ergeben sich aus den Anschlussbedingungen für stetige Wellenfunktionen $\psi_{\text{links}}(x=0) = \psi_{\text{rechts}}(x=0)$ und für stetige Ableitungen $\psi'_{\text{links}}(x=0) = \psi'_{\text{rechts}}(x=0)$. Der Transmissionskoeffizient bzw. die Tunnelrate ist durch $|T|^2$ gegeben.

Die exponentielle Abstandsabhängigkeit der Tunnelrate spiegelt sich auch im messbaren Tunnelstrom wieder [78, 79]:

$$I_T \propto e^{-\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \cdot (V_0 - E)} \cdot s}. \quad (1.35)$$

1.3.3 Die Theorie von Bardeen

BARDEEN erarbeitete eine Weiterentwicklung der Beschreibung des eindimensionalen Tunneleffektes, da dieser die auftretenden Effekte nicht ausreichend genau beschreiben kann. Seine Theorie basiert auf dem Tunnelprozess in einem Metall/Isolator/Supraleiter-System, an dem GIAEVER Beobachtungen zum Tunneleffekt an, durch eine dünne Oxidschicht getrennten, supraleitenden Elektroden machte [80, 81].

Aufgrund der schwachen Kopplung des Anfangs- und des Endzustands eines Elektrons, das von einem besetzten in einen unbesetzten Zustand tunnelt, setzte er eine Linearkombination der ungestörten Wellenfunktionen beider Zustände an. Nach *Fermis Goldenen Regel* ist die Übergangswahrscheinlichkeit vom Anfangs- zum Endzustand durch ein Matrixelement beschreibbar. BARDEEN erhielt als Übergangsmatrixelement für ein Elektron [82]:

$$M_{\nu\mu} = \langle \psi_\mu | H - H_{\text{sample}} | \chi_\nu \rangle \approx \frac{\hbar^2}{2m_e} \int_T \vec{ds} (\psi_\mu \nabla \chi_\nu - \chi_\nu \nabla \psi_\mu), \quad (1.36)$$

wobei ψ_μ und χ_ν die Eigenfunktionen der Energieeigenwerte E_μ und E_ν der Probe bzw. der Spitze sind. Wird über den Bereich T der Grenzfläche zwischen Spitze und Probe integriert, so folgt für die Tunnelwahrscheinlichkeitsrate W für eine schwache Kopplung, also eine breite bzw. hohe Barriere der Ausdruck:

$$W_{\nu\mu} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\nu\mu}| \delta(E_\nu - E_\mu). \quad (1.37)$$

1.3.4 Die Theorie von Tersoff und Hamann

Zu der speziellen Beschreibung des Tunnelvorgangs im STM wurde die Theorie von BARDEEN 1985 von TERSOFF UND HAMANN angepasst [83]. Der Inhalt des Abschnitts orientiert sich an [76]. Die dabei gemachten Annahmen sind:

- Eine schwache Kopplung, d. h. Störungstheorie 1. Ordnung wird verwendet.
- Die Zustände in der Spitze und der Probe sind nahezu orthogonal.
- Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird vernachlässigt.
- Die Besetzungswahrscheinlichkeiten in der Spitze und in der Probe sind unabhängig voneinander und variieren nicht während des Tunnelns.
- Die Spitze und die Probe befinden sich im elektrochemischen Gleichgewicht.
- Die Spitze wird in erster Näherung lokal als sphärischer Grenzwall betrachtet (vgl. Abb. (1.18) [83]).

Bei gegebener Tunnelspannung U_{Bias} ergibt sich nach TERSOFF UND HAMANN [83] der zugehörige Tunnelstrom als Produkt der Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten mit der Besetzungswahrscheinlichkeit des Anfangszustands und der Nichtbesetzungswahrscheinlichkeit des Endzustands:

$$I_+(U_{\text{Bias}}) = e \sum_{\nu,\mu} W_{\nu\mu} f(E_\nu - e|U_{\text{Bias}}| - E_{\text{Fsample}}) \cdot (1 - f(E_\mu - E_{\text{Ftip}})) \quad (1.38)$$

$$I_-(U_{\text{Bias}}) = e \sum_{\nu,\mu} W_{\nu\mu} f(E_\nu - E_{\text{Fsample}}) \cdot (1 - f(E_\mu + e|U_{\text{Bias}}| - E_{\text{Ftip}})). \quad (1.39)$$

Dabei ist $f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}}$ die Fermiverteilung, $E_{F_{\text{sample}}}$ beschreibt die Fermienergie der Probe, $E_{F_{\text{tip}}}$ die Energie der Spitze und $W_{\nu\mu} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\nu\mu}|^2 \delta(E_\nu - E_\mu)$ ist Fermis Goldene Regel mit dem Übergangsmatrixelement $M_{\nu\mu}$ aus Bardeens Näherung.

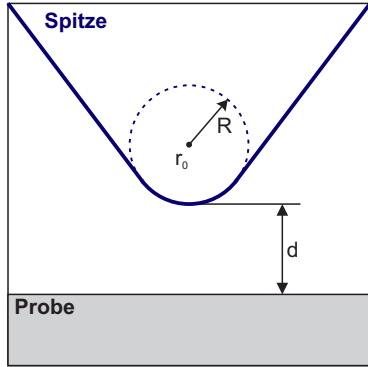


Abbildung 1.18: Beschreibung der Spitze als sphärischer Grenzwall nach TERSOFF und HAMANN, 1985 [83].

Nimmt man weiter eine lokale Zustandsdichte an, was für Metalle in der Regel sehr gut erfüllt ist, so folgt der Gesamtstunnelstrom aus der Integration über den gesamten Energiebereich der Elektronen:

$$I = \int_0^{e \cdot U_{\text{Bias}}} d(eU_{\text{Bias}}) I_{\pm}(U) = e \cdot U_{\text{Bias}} I_{\pm}(U_{\text{Bias}}). \quad (1.40)$$

Mit einem angenommenen Spitzenradius R und einem Abstand d zur Probe, die eine zur Spitze identische Austrittsarbeit und Fermienergie besitzt, folgt bei niedrigen Temperaturen (um Raumtemperatur (RT)):

$$I = 32\pi^2 \frac{1}{\hbar} e^2 U_{\text{Bias}} \phi^2 D_T(E_F) R^2 \frac{1}{\kappa^4} e^{2\kappa R} \rho(\vec{r}_0, E). \quad (1.41)$$

Hier ist D_T die Volumenzustandsdichte der Spitze, ρ die Oberflächenzustandsdichte der Probe bei \vec{r}_0 und $\kappa = \sqrt{\frac{2m_e \phi}{\hbar^2}}$ die inverse Abschirmlänge der Wellenfunktion im Vakuum.

Um für Metalle typische Tunnelströme abschätzen zu können, folgt mit

$$I \approx 0,1 R^2 e^{2\kappa R} \rho(\vec{r}_0, E_F) \cdot U_{\text{Bias}} \quad (1.42)$$

nach Einsetzen des Bohrschen Radius $a_0 = 0,5 \text{ \AA}$ für R und 1 eV für U_{Bias} für eine monoatomare Metallspitze ein Tunnelstrom von

$$I \propto e^{-1,025 \text{ \AA}^{-1} \cdot d[\text{\AA}]} \sqrt{\phi(\text{eV})}. \quad (1.43)$$

Das bedeutet eine exponentielle Verringerung des Tunnelstroms mit Vergrößerung der Austrittsarbeit und des Abstands. Eine Abstandsänderung von nur 1 \AA kann eine Änderung des Tunnelstroms um einen Faktor 10 verursachen.

1.3.5 Modified Bardeen Approach

Die zuvor gemachten Näherungen einer schwachen Kopplung sind für Abstände kleiner als 10 \AA nicht mehr erfüllt. Eine Modifizierung der Theorie von BARDEEN wurde 1991 von CHEN vorgestellt [84, 85]. Die Modifikation beinhaltet die Berücksichtigung der Wellenfunktionen und der Potentiale für ein gekoppeltes System. Das gekoppelte System wird dabei durch eine Trennfläche in zwei Subsysteme zerlegt.

Es zeigt sich, dass für große Abstände die Ergebnisse von TERSOFF und HAMANN denen der Bardeenschen Näherung entsprechen. Für kleine Abstände ändert sich der Transmissionskoeffizient jedoch durch Korrekturen der Übergangsmatrixelemente signifikant. Für coulombartige Potentiale ergibt sich ein asymptotischer Transmissionskoeffizient:

$$T \approx e^{-2\kappa d} e^{-\frac{\kappa C}{\phi}}, \quad (1.44)$$

dabei ist C eine Materialkonstante. Mit typischen Werten für κ , C und ϕ folgt $e^{-\frac{\kappa C}{\phi}} \approx 7,5$ [76].

Mit dem Modified Bardeen Approach lässt sich die atomare Auflösung von STM-Bildern erklären, die Berechnung der LDOS aus STM-Bildern wird möglich und es lassen sich einfache Systeme simulieren. Um eine quantitative Aussage von STM-Bildern zu machen, genügt die Näherung

$$I \propto e^{-2\kappa d} \cdot U_{\text{Bias}}, \quad (1.45)$$

wobei $\rho(d) = e^{-2\kappa d}$ die LDOS der Oberfläche bei einem Abstand d zur Spitze ist. κ ist die *inverse decay length* der Wellenfunktion ins Vakuum.

1.4 Grundlagen des Magnetotransport

Kenntnisse über die Drude-Theorie des elektronischen Transportes werden im Folgenden vorausgesetzt. Grundlegende Literatur hierzu ist unter anderem in [37, 87] zu finden. Die in Kap. 8 vorgestellten Ergebnisse und Messungen sind in einer Kooperation gemeinsam mit DANIEL LÜKERMANN, SERGII SOLOGUB, HERBERT PFNÜR und CHRISTOPH TEGENKAMP an der UNIVERSITÄT HANNOVER entstanden [88, 89]. Da die in Kap. 8 vorgestellten Ergebnisse nicht Hauptgegenstand dieser Arbeit sind, wird im Folgenden nur eine kurze Einführung und Veranschaulichung der Theorie des Magnetotransports gegeben. Eine solide, grundlegende Einführung ist u. a. in [90] zu finden. Der folgende Abschnitt ist im inhaltlichen Aufbau an Kap. 2.2.3. aus [86] angelehnt.

Nach dem Drude Modell für den elektrischen Transport folgt für die Leitfähigkeit σ eines Materials mit der Ladungsträgerdichte n :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{ne^2\tau}{m^*}. \quad (1.46)$$

Hierbei bezeichnet ρ den spezifischen Widerstand, m^* die effektive Masse der Ladungsträger und τ ist die mittlere Stoßzeit. Dies bedeutet, dass die Leitfähigkeit eines Festkörpers steigt, wenn die Streuzeit τ möglichst lang ist, wenn also möglichst wenig Streueignisse stattfinden. Im Gegenzug nimmt die Leitfähigkeit bei zunehmender Anzahl an Streueignissen ab. Ladungsträger können im Festkörper an verschiedensten Stellen gestreut werden. Neben der Streuung an Defekten, Versetzungen oder Phononen spielt besonders die Streuung an Oberflächen eine große Rolle. Hier können die freien Ladungsträger im Festkörper nicht nur durch den Symmetriebruch der Oberfläche, sondern auch durch deren elektronische Struktur gestreut werden.

Anschaulich ist klar, dass sich die Anzahl der Streueignisse erhöht, wenn die Ladungsträger im Festkörper einen längeren Weg zurücklegen. Dies soll Abb. 1.19 verdeutlichen. Ohne angelegtes Magnetfeld werden Ladungsträger im Festkörper der Ausdehnung d gestreut. Ist ihre freie Weglänge λ geringer als die Ausdehnung des Festkörpers, so kommt es zur Streuung innerhalb des Festkörpers. Ist jedoch $\lambda > d$, so werden die Ladungsträger erst an der Oberfläche des Festkörpers gestreut. Wird weiterhin ein Magnetfeld angelegt, so zwingt die Lorentzkraft die Ladungsträger auf eine Kreisbahn und ihre Verweildauer im Festkörper erhöht sich. Nach jedem Streueignis bewegt sich der La-

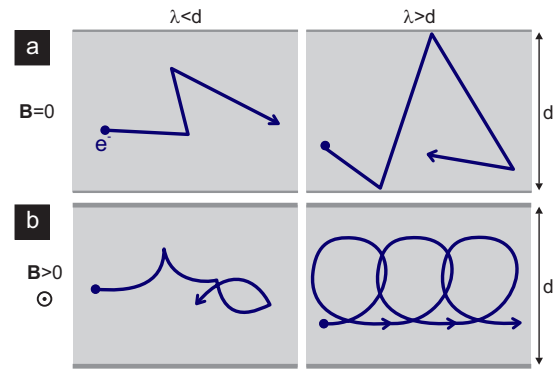


Abbildung 1.19: a) Pfad eines freien Ladungsträgers im Festkörper unter Abwesenheit eines Magnetfeldes für den Fall das $\lambda < d$ und das $\lambda > d$. b) Unter Einfluss eines Magnetfeldes werden die Elektronen für $\lambda < d$ abgelenkt und für $\lambda > d$ auf Kreisbahnen gelenkt. Abbildung angelehnt an Abb. 2.4 aus [86].

dungsträger erneut in eine zufällige Richtung. Dies ist in Abb. 1.19b) skizziert. Die Ladungsträger haben eine höhere Verweildauer im Festkörper und die Streuwahrscheinlichkeit erhöht sich. Es folgt ein Anstieg des elektrischen Widerstandes. Für den besonderen Fall, dass $\lambda > d$ ist, kann es passieren, dass die Ladungsträger bei einer hohen Feldstärke auf eine geschlossene Kreisbahn innerhalb des Festkörpers, senkrecht zum anliegenden Magnetfeld \vec{B} , gezwungen werden. In diesem Fall führt eine Erhöhung der magnetischen Feldstärke nicht zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstandes, sondern zu einer Abnahme, da die Ladungsträger nun nicht mehr an der Oberfläche streuen können. Die Umlauffrequenz der abgelenkten Elektronen wird Zyklotronfrequenz genannt und ist von der effektiven Masse, der Ladung der Elektronen und der Stärke des angelegten Magnetfeldes abhängig:

$$\omega_C = eB/m^*. \quad (1.47)$$

Durch die wirkende Lorenzkraft bildet sich eine Hallspannung aus. Nach [90] ist der Zusammenhang zwischen dem Hallwiderstand ρ_{Hall} , der Leitfähigkeit σ und dem angelegten Magnetfeld B gegeben durch:

$$\sigma(B) = \frac{\sigma_0}{1 + (\mu B)^2}, \quad (1.48)$$

$$\rho_{\text{Hall}} = -\frac{B}{n \cdot e}. \quad (1.49)$$

Hierbei wird mit n die Dichte der Ladungsträger bezeichnet. In den hier untersuchten Materialien treten jedoch nicht nur Elektronen, sondern auch Löcher als Ladungsträger auf. Seien μ_n und μ_p die Beweglichkeit der Elektronen bzw. der Löcher und ihre Ladungsträgerdichte n bzw. p , so gilt für die Leitfähigkeit $\sigma = e(n \cdot \mu_n + p \cdot \mu_p)$. Es folgt (hier nur als Auszug) der folgende Ausdruck für die Abhängigkeit des elektrischen Leitwertes vom angelegten Magnetfeld:

$$G(B) = G(0) \cdot \frac{1 + (1 - c)^2 \frac{\mu_n^2 \mu_p^2}{(\mu_n + c \mu_p)^2} B^2}{1 + \mu_n \mu_p \frac{\mu_p + c \mu_n}{\mu_n + c \mu_p} B^2}. \quad (1.50)$$

Hierbei ist $c = p/n$. Für den spezifischen Hall-Widerstand folgt:

$$\rho_{\text{Hall}} = -\frac{B}{ne} \cdot \frac{\mu_n^2 - c \mu_p^2 + (1 - c) \mu_n^2 \mu_p^2 B^2}{(\mu_n + c \mu_p)^2 + (1 - c)^2 \mu_n^2 \mu_p^2 B^2}. \quad (1.51)$$

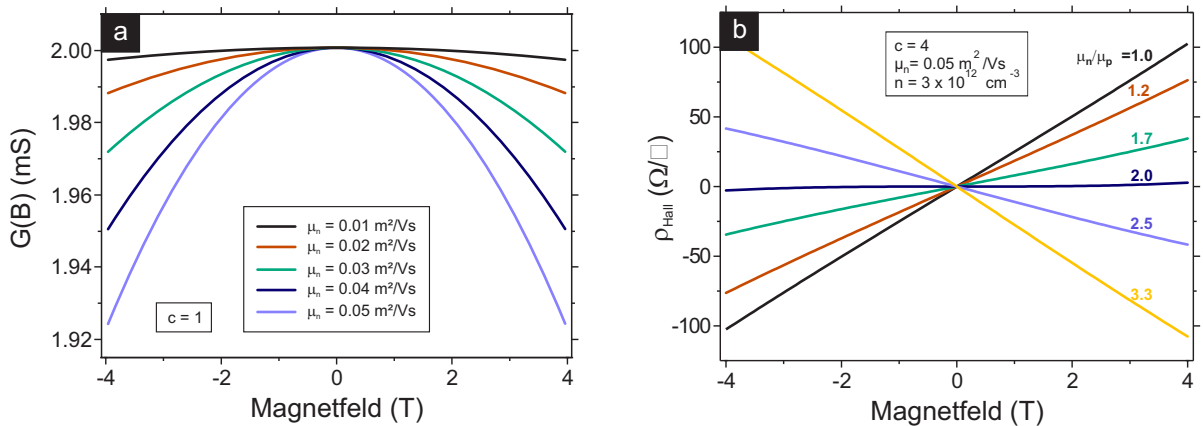


Abbildung 1.20: a) Leitwert als Funktion des Magnetfeldes nach Gl. 1.50. Skizziert für $c = p/n = \mu_n/\mu_p = 1$ bei Variation von μ_n . b) zeigt den spezifischen Hallwiderstand als Funktion des angelegten Magnetfeldes. Übernommen aus Abb. 2.5 aus [86].

Abbildung 1.20 zeigt den Verlauf von Gl. 1.50 (in Panel a)) und von Gl. 1.51 (in Panel b)). Es ist nach Abb. 1.20a) ersichtlich, dass die Stärke des Einflusses des Magnetfeldes auf den Leitwert von der Beweglichkeit der Ladungsträger abhängt. Mit zunehmender Beweglichkeit der Ladungsträger nimmt der Einfluss des Magnetfeldes stark zu. Dabei ist der parabelförmige Verlauf charakteristisch.

Um den Einfluss des Magnetfeldes auf den Hallwiderstand zu verstehen, bedarf es einer genaueren Betrachtung. Wäre nur eine Art an Ladungsträgern im Material vorhanden, so könnte man aus der Steigung der Kurve in Abb. 1.20b) die Art der Ladungsträger erkennen. Eine positive Steigung würde Löcher und eine negative Steigung würde Elektronen erzeugen.

Kommen beide gleichzeitig vor, ist die Betrachtung komplizierter, da für die Steigung der Kurve in diesem Fall neben der Konzentration auch die Beweglichkeit, jeweils der Löcher und Elektronen, mit eingeht. Durch Ableiten und mit $\mu_n B \ll 1$ und $\mu_p B \ll 1$ lässt sich aus Gl. 1.51 folgender Zusammenhang erzielen:

$$\frac{d\rho}{dB} = 0 \iff c = \mu_n^2 / \mu_p^2 . \quad (1.52)$$

Dies bedeutet, dass eine Steigung die größer (oder kleiner) als Null ist, zur Folge hat, dass das zugehörige c größer (oder kleiner) als μ_n^2 / μ_p^2 ist. Für den Fall, dass beide gleich groß sind, verschwindet der Halleffekt komplett. In Abb. 1.20b) wird bei festem $c = 4$ der Wert von μ_n / μ_p von 1 bis 3,3 variiert. Der Halleffekt verschwindet folglich genau bei $\mu_n / \mu_p = 2,0 = \sqrt{c}$. [86]

1.5 Oberflächenzustände

Elektronische Oberflächenzustände sind gemäß ihrer Bezeichnung an der Oberfläche eines Kristalls zu beobachten und auch dort lokalisiert. Ihre Wellenfunktionen fallen sowohl in den Kristall, als auch ins Vakuum exponentiell ab. Sie wurden 1932 von IGOR TAMM entdeckt [91] und später u. a. von SCHOCKLEY beschrieben [92]. Der Grund für die Lokalisierung an der Oberfläche ist die Oberfläche selbst. Durch die Oberfläche wird die Translations-Symmetrie des Kristalls gebrochen und die dadurch auftretenden neuen Randbedingungen erlauben neue elektronische Zustände. Empfehlenswert ist der Übersichtsartikel von N. MEMMEL [93] zu metallischen Oberflächenzuständen.

Eine mögliche Beschreibung bietet nach SCHOCKLEY [92] das Einführen einer Stufenbarriere an der Oberfläche. Die Oberfläche ist bei $z = 0$ lokalisiert und für Werte $z > 0$ befindet sich Vakuum. Das Potential ist in Abb. 1.21a) skizziert und lautet dann:

$$\begin{aligned} V(z) &= V(z + n \cdot a) & z < 0 \\ V(z) &= V_0 & z > 0 \end{aligned} . \quad (1.53)$$

Hierbei ist entsprechend a die Gitterkonstante des Kristalls. Setzt man dieses Potential in die eindimensionale Einzelelektron Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right] \Psi(z) = E \Psi(z) \quad (1.54)$$

ein, so findet sich als Eigenlösung

$$\Psi(z) = \begin{cases} A \cdot u_k e^{ikz} + B \cdot u_{-k} e^{-ikz} & z < 0 \\ C \cdot e^{-\sqrt{2m(V_0-E)}z/\hbar} & z > 0 \end{cases} . \quad (1.55)$$

Innerhalb des Kristalls stellt die Lösung Bloch-Wellen da. Außerhalb des Kristalls klingt die Wellenfunktion exponentiell ins Vakuum ab. Die Lösung aus Gl. 1.55 ist in Abb. 1.21b) skizziert.

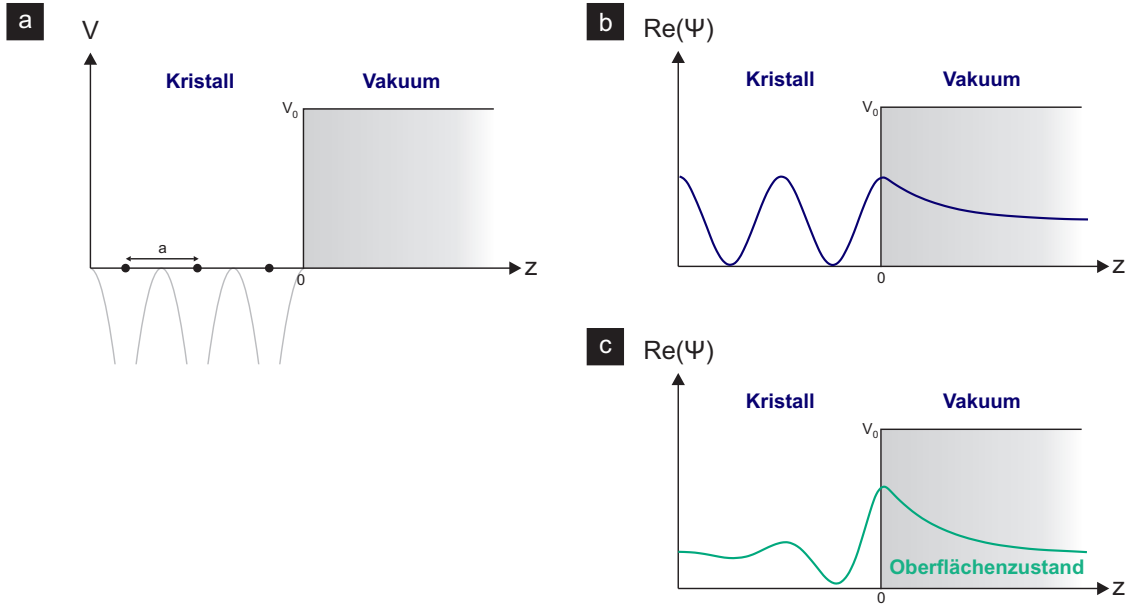


Abbildung 1.21: Schematische Darstellung a) des Potentials b) der Lösung nach Gl. 1.55 und c) der Lösung, die dem Oberflächenzustand entspricht.

In einfachster Näherung des freien Elektronengases wird das Potential aus Gl. 1.53 umformuliert und variiert nun selbst als Kosinus für $z < 0$:

$$V(z) = V_0 \left[e^{i\frac{2\pi z}{a}} + e^{-i\frac{2\pi z}{a}} \right] \quad (1.56)$$

$$= 2V_0 \cos\left(\frac{2\pi z}{a}\right). \quad (1.57)$$

Die Lösung der Schrödingergleichung Gl. 1.54 für $z < 0$ sind erneut ebene Wellen mit der Periodizität des Gittervektors $G = 2\pi/a$:

$$\Psi(z) = Ae^{ikz} + Be^{i(k-(2\pi/a))z}. \quad (1.58)$$

Auf der Suche nach den Oberflächenzuständen interessieren folglich die Lösungen sehr nah an der Grenze der Brillouin-Zone. Sei κ ein kleiner Wert entfernt von den Grenzen der Brillouin-Zone ($k = \pi/a + \kappa$) so folgen die Wellenfunktionen innerhalb des Kristalls zu

$$\Psi_i = \text{const} \cdot e^{ikz} \left(e^{i\pi z/a} + \left[-\frac{\hbar^2 \pi \kappa}{ma|V|} \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar^2 \pi \kappa}{ma|V|} \right)^2 + 1} \right] \cdot e^{-i\pi z/a} \right). \quad (1.59)$$

Werden die Werte für κ allerdings an der Oberfläche imaginär, z. B. $\kappa = -iq$, so treten weitere Lösungen der Schrödingergleichung auf. Folgende Lösungen zeigen einen oszillierenden exponentiellen Abfall ins Innere des Kristalls und einen rein exponentiellen Abfall ins Vakuum. Weiterhin sind sie an der Oberfläche lokalisiert und die in Abb. 1.21c) skizzierten Zustände werden Oberflächenzustände genannt:

$$\Psi_i(z \leq 0) = \text{const} \cdot e^{qz} \left[e^{i[\frac{\pi}{a}z \pm \delta]} \pm e^{[-i(\frac{\pi}{a}z \pm \delta)]} \right] e^{\mp i\delta}. \quad (1.60)$$

Hierbei ist δ durch $i \sin(2\delta) = -i \frac{\hbar^2 \pi q}{maV}$ definiert. Oberflächenzustände haben aufgrund ihrer Lokalisierung die Eigenschaft, dass sie nur in k_{\parallel} , nicht aber senkrecht zur Oberfläche Dispersion zeigen. Da ihre Natur von der Oberfläche selbst herrührt, können Oberflächenzustände sehr stark durch aufgebrauchte Adsorbate beeinflusst oder sogar vernichtet werden.

1.6 Geschützte Zustände

Elektronische Zustände können gegen bestimmte Ereignisse geschützt sein. Beispielsweise sind die metallischen Oberflächenzustände eines Topologischen Isolators gegen Rückstreuung geschützt. Aufgrund ihrer elektronischen Struktur tritt in diesen Materialien Rückstreuung eines Ladungsträgers nicht auf. Man nennt diese Zustände *geschützt* und sie weisen zwei Charakteristika auf:

1. Geschützte Zustände können nicht ohne eine Phasenverschiebung unter Einhaltung der Symmetrie stetig ineinander transformiert werden.
2. Alle geschützten Zustände können jedoch, auch ohne Phasenverschiebung, ineinander transformiert werden, wenn die Symmetrie gebrochen wird.

Hauptgegenstand dieser Arbeit ist die Erzeugung und Manipulation von Systemen, bei denen spin-aufgespaltene Zustände auftreten. Die Charakterisierung und elektronische Beschreibung dieser Zustände bleibt als Ausblick zu nennen. Dennoch wird zur Interpretation auftretender Effekte im Folgenden eine kurze Beschreibung geschützter Zustände und den Symmetrieeinvarianzen gegeben.

1.6.1 Schwache Anti-/Lokalisierung

Elektronen werden im Allgemeinen im Welle-Teilchen-Bild beschrieben. Folglich können auch Leitungselektronen in einem Kristall bzw. an dessen Oberfläche interferieren. Dies ist in Kap. 6 und Kap. 7 vielfältig im Experiment zu beobachten. Der Einfluss von erlaubten und verbotenen Interferenzeffekten auf die Leitfähigkeit eines Systems bzw. auf dessen elektronische Struktur soll hier kurz diskutiert werden.

Auf dem Weg durch den Kristall können Ladungsträger an Defekten oder anderen Streuzentren elastisch gestreut werden. Dabei ändern sie zufällig ihre Richtung und diffundieren weiter durch den Kristall. Ihre Energie bleibt dabei erhalten. Nach einer zufälligen Abfolge von n Streueignissen kann sich ein Ladungsträger wieder an seinem Ausgangspunkt befinden. Bedingt durch die *Raumumversionssymmetrie* bzw. die *Zeitumkehrinvarianz* kann rein zufällig ein anderer Ladungsträger auf einem entgegengesetzten Weg die selbe Abfolge von Streueignissen durchlaufen. Beide Teilchen⁵ können nun konstruktiv interferieren. Dies führt zu einer *schwachen Lokalisierung* an jener Stelle. Es folgt schließlich eine Erhöhung des elektrischen Widerstands. Dies ist schematisch in Abb. 1.22a) dargestellt. Zwei Ladungsträger (hier in blau und grün gekennzeichnet) umlaufen eine Fläche A in entgegengesetzter Laufrichtung. Nach n Streueignissen können beide interferieren und es kommt zu einer erhöhten Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Dabei wird auf beiden Pfaden eine Phasenverschiebung von $\Delta\varphi = En\tau_0/\hbar$ aufgesammelt. Hierbei ist τ_0 die elastische Streuzeit. Nach einiger Zeit $t = \tau_1 > n\tau_0$ kommt es zur inelastischen Streuung und durch die verlorene Phasenkohärenz wird der Effekt der *schwachen Lokalisierung* aufgehoben. Je höher die inelastische Streuzeit τ_1 ist, desto stärker ist der Lokalisierungseffekt zu beobachten.

⁵Dieses Gedankenexperiment kann auch mit nur einem Teilchen und invertierter Zeit durchgeführt werden. Es kann links oder rechts herum die Fläche umlaufen und hinterher mit einfallenden Teilchen interferieren. Unter Berücksichtigung des Spins ist zwischen links- und rechts herum laufendem Teilchen nach dem Umlauf der Spin entgegen gesetzt und diese können somit nicht interferieren.

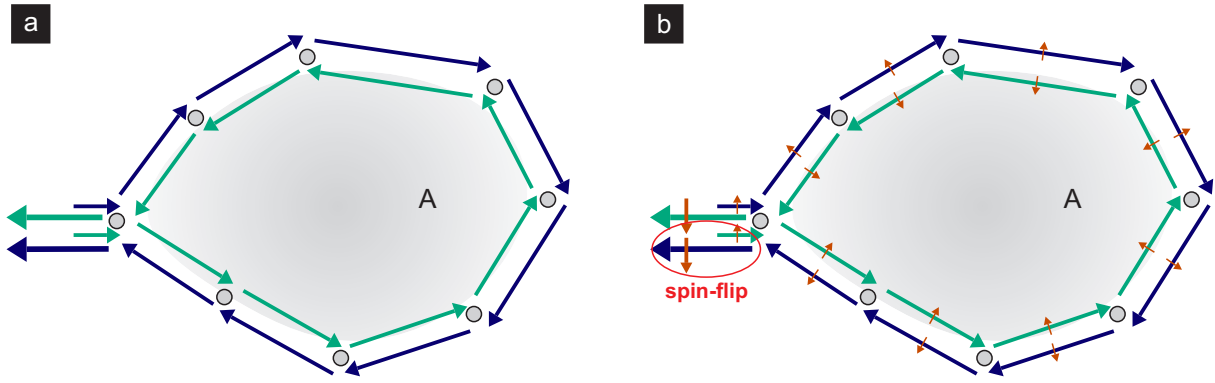


Abbildung 1.22: a) Schematische Darstellung der schwachen Lokalisierung. Zwei Teilchen umlaufen eine Fläche A in entgegengesetzter Laufrichtung und können nach n Streueignissen interferieren. Eine Lokalisierung ist an dieser Stelle möglich und der elektrische Widerstand nimmt zu. b) Damit nach einem Umlauf zwischen dem einlaufenden und dem auslaufenden Teilchen noch konstruktive Interferenz besteht, muss unter Berücksichtigung einer Spin-Bahn-Kopplung ein Spin-Flip beim zeitumgekehrten Pfad geschehen.

Einen Einfluss auf die Stärke dieses Effektes können vor allem Temperatur und Störung durch ein externes Magnetfeld haben. Temperatur stellt Energie in Form von Phononen zur Verfügung, was eine verringerte inelastische Streuzeit τ_i zur Folge hat [94, 95]. Durch Anlegen eines externen Magnetfeldes hingegen, lässt sich die gesammelte Phasenverschiebung direkt beeinflussen und die Phasenkohärenz beider Pfade entsprechend aufheben. Wird die vom Diffusionspfad eingeschlossene Fläche \vec{A} von einem magnetischen Feld \vec{B} durchsetzt, so ist der magnetische Fluss $\Phi = \vec{B} \cdot \vec{A}$. Nach einer vollen Umrundung eines Pfades ist nun der gesamte Phasenunterschied entsprechend einer inversen Quantisierung $\Delta\varphi = \frac{2e}{h} \Phi$ und kann somit die ursprünglich vorhandene Phasenkohärenz aufheben. Dies hat zur Folge, dass der messbare Widerstand dieses Systems mit zunehmender Stärke des angelegten Magnetfeldes \vec{B} abnimmt.

Betrachtet man nun jedoch Systeme mit einer starken Spin-Bahn-Wechselwirkung, so ändert sich das beobachtete Verhalten. Teilchen mit Spin-1/2 Wellenfunktionen haben statt einer 2π -Invarianz eine 4π -Invarianz. Dies bedeutet, dass sich ein Teilchen, damit es zu seinem Ausgangszustand zurückkehren kann, zwei Mal um 2π drehen muss. In diesem Zusammenhang wird häufig von der *Berry-Phase*⁶ gesprochen [97, 98]. Die Berry-Phase beschreibt den Phasenunterschied, der zwischen zwei zeitinversen Wegen aufgesammelt wird:

$$\varphi = i \int_0^T \left\langle \Psi(k(t)) \left| \frac{d}{dt} \Psi(k(t)) \right. \right\rangle dt = i\pi. \quad (1.61)$$

Folglich kommt es statt der konstruktiven zur destruktiven Interferenz. Oder wie in Abb. 1.22b) skizziert: Um die konstruktive Interferenz zu erhalten, ist ein Spin-Flip nötig. Würde der zeitumgekehrte Pfad mit der selben Spin-Orientierung wieder zurücklaufen, so wäre die Interferenz destruktiv. Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen an diesem Ort zu finden, ist also geringer und bezogen auf den klassischen Leitwert nach Drude (Gl. 1.46), verringert sich der elektrische Widerstand. Man spricht von *schwacher Anti-Lokalisierung*.

Analog zu der Überlegung des Einflusses eines externen magnetischen Feldes auf ein klassisches System kann hier der selbe Schluss gezogen werden. Durch ein externes Magnetfeld kann die Phasenkohärenz wiederhergestellt werden und es kommt zu einer Aufhebung der *schwachen Anti-Lokalisierung*. Der elektrische Widerstand steigt also mit zunehmendem Magnetfeld wieder an. Dies kann jedoch nicht nur durch ein externes Magnetfeld, sondern auch durch magnetische Streuzentren

⁶Eine sehr schöne veranschaulichende Darstellung der Berry-Phase ist in Abb. 3c) in [96] zu finden.

geschehen. Wird während eines Streuereignisses der Spin gekippt, so kann dies ebenfalls eine Aufhebung der *schwachen Anti-Lokalisierung* zur Folge haben. Die zur Spin-Bahn-Kopplung zugehörige Zeitkonstante ist τ_{SO} .

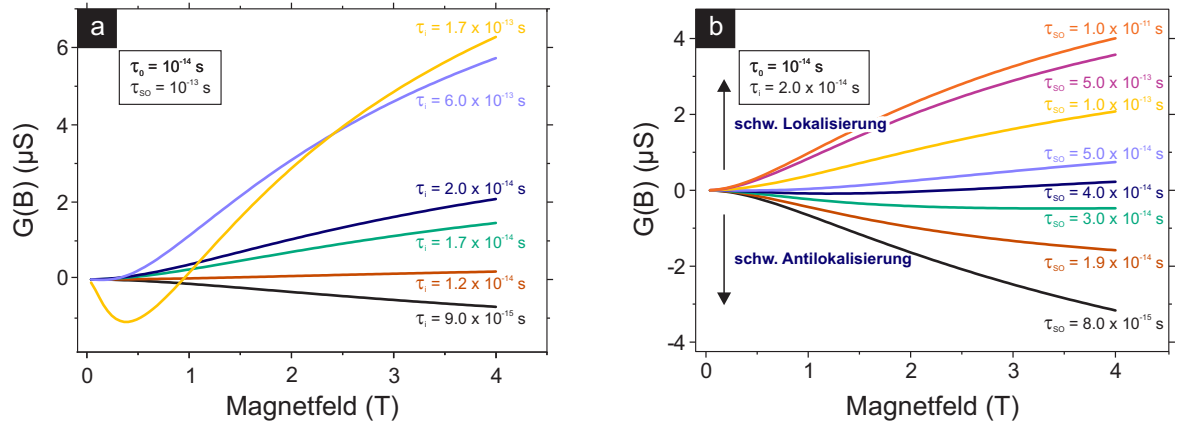


Abbildung 1.23: a) Einfluss der inkohärenten Streuzeit τ_i auf die Magnetfeldabhängigkeit des Leitwerts. Mit zunehmender inkohärenter Streuzeit wird der Einfluss größer. b) Einfluss der Spin-Bahn-Kopplungs-Streuzeit τ_{SO} auf die Änderung des Leitwerts. Ein mit zunehmendem Magnetfeld abfallender Leitwert kennzeichnet *schwache Anti-Lokalisierung*, während ein zunehmender Leitwert *schwache Lokalisierung* andeutet. Abbildung übernommen aus [86].

Der Einfluss der verschiedenen Zeitkonstanten τ auf die Änderung des Leitwerts als Funktion des angelegten Magnetfeldes zeigt Abb. 1.23. In a) ist der Einfluss der inkohärenten Streuzeit auf die Leitwertsänderung skizziert. Wie zuvor diskutiert, steigt der Einfluss des Magnetfeldes auf den Leitwert mit zunehmender Streuzeit τ_i an. Bei Variation von τ_{SO} hingegen, wie in Panel b) zu sehen, lässt sich eine generelle Umkehrung der Leitwertänderung beobachten. Eine positive Leitwertsänderung ist ein Zeichen für *schwache Lokalisierung*, da ein angelegtes Magnetfeld einen *Lokalisierungseffekt* hier aufheben und zu einer Verringerung des elektrischen Widerstandes führen kann. Entsprechend ist ein abnehmender Leitwert ein Indiz für *schwache Anti-Lokalisierung* im Film.

1.6.2 Der Rashba - Effekt

Der Rashba-Effekt⁷ bezeichnet eine Art der Kopplung des Spins eines Elektrons an seine Bewegungsrichtung, hervorgerufen durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Siehe u. a. [102]. Es kommt zu einer Spin-Aufspaltung der Energie als Funktion des Impulsübertrags. Die Ursache für diese Spin-Aufspaltung ist beim Rashba-Effekt durch einen Symmetriebruch an der Oberfläche zu finden.

Innerhalb eines Festkörpers sind (u. a.) zwei Symmetrien für die Bewegung von Ladungsträgern zu nennen. Zum einen ist die Energie der Ladungsträger nicht von deren Laufrichtung abhängig. Diese Symmetrie wird *Rauminversionssymmetrie* genannt. Es gilt

$$E(\vec{k}, \uparrow) = E(-\vec{k}, \uparrow). \quad (1.62)$$

Weiterhin gilt für Fermionen die *Zeitinversionssymmetrie*. Diese besagt unter anderem, dass ein

⁷Häufig auch fälschlicherweise als Dresselhaus-Effekt bezeichnet. Jedoch sind beide Effekte nicht zu verwechseln; beim Dresselhaus-Effekt wird eine intrinsische Aufhebung der Inversionssymmetrie einer Kristallstruktur durch Volumeneigenschaften eines Kristalls beschrieben [99]. Die Kopplungskonstante kann hier nicht geändert werden und ist von der Kristallstruktur abhängig. Beim Rashba-Effekt hingegen ist die Kopplungskonstante von der Form und Art des Potentials abhängig. Folglich kann die Kopplungskonstante z. B. durch ein elektrisches Feld beeinflusst werden. Dies kann experimentell unter anderem durch Shubnikov-de Haas Oszillationen bestätigt werden [100, 101].

Teilchen die gleiche Energie, wie ein entgegengesetzt laufendes Teilchen mit antiparallelem Spin hat⁸:

$$E(\vec{k}, \uparrow) = E(-\vec{k}, \downarrow). \quad (1.63)$$

Aus beiden Symmetrien folgt nun direkt, dass bei Anwesenheit beider Symmetrien verschiedene Zustände innerhalb eines Festkörpers mit antiparalleler Spinausrichtung energetisch identisch sind:

$$E(\vec{k}, \uparrow) = E(\vec{k}, \downarrow). \quad (1.64)$$

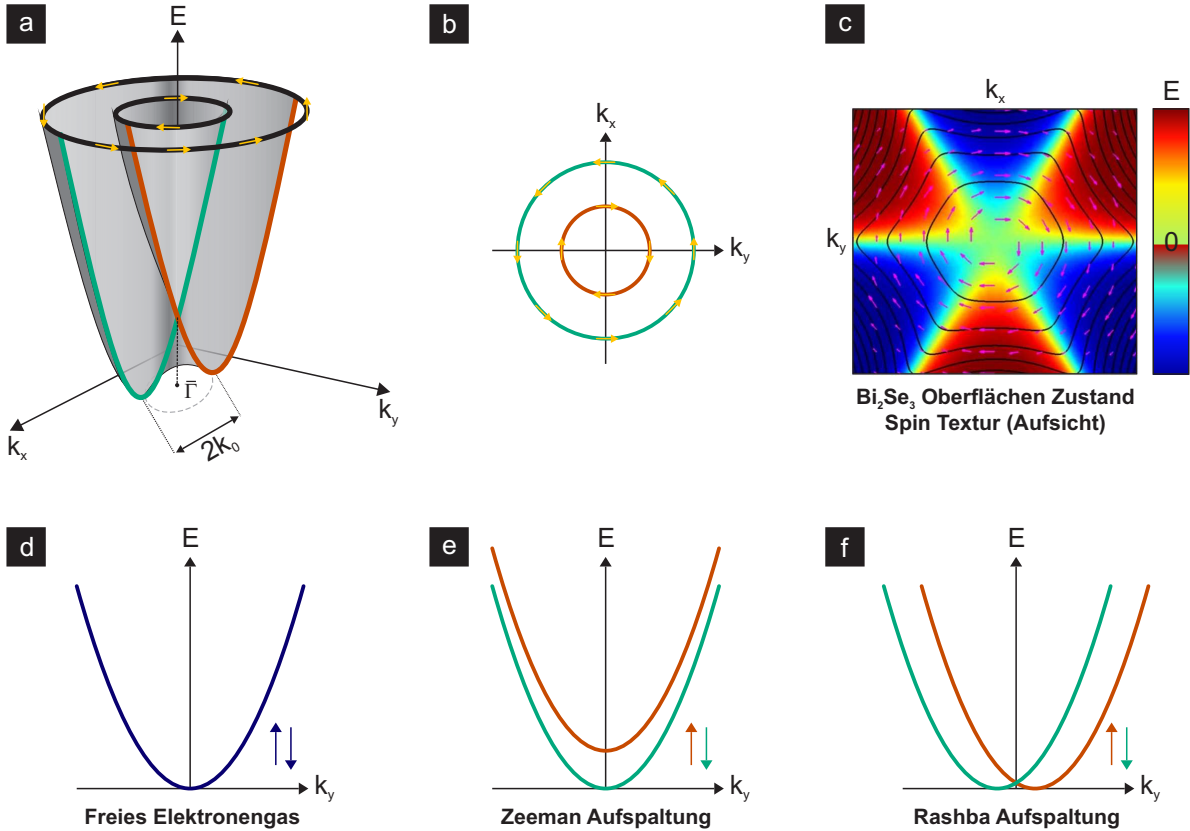


Abbildung 1.24: a) Schematische Darstellung der Spinaufspaltung in einem isotropen System nach Gl. 1.66. Die Parabel des freien Elektronengases ist um $2k_0$ aufgespalten und durch die Isotropie ergibt sich ein Rotationsparaboloid. b) Aufsicht auf a). c) DFT-Rechnung [103] für die Spin Textur eines hexagonalen nicht isotropen Systems, hier Bi_2Se_3 . In Falschfarben: die z-Komponente der Spinorientierung. d) Dispersion eines freien Elektronengases. e) Aufspaltung durch den Zeeman-Effekt und f) Aufspaltung durch den Rashba-Effekt.

An der Oberfläche eines Kristalls, der im Volumen die oben genannten Symmetrien aufweist, ist die Symmetrie gebrochen. Dies hat zur Folge, dass Zustände mit entgegengesetztem Spin nicht mehr energetisch entartet sind und sich Bänder mit unterschiedlicher Spin-Orientierung ausbilden. Dieser Effekt wird Rashba-Effekt genannt [104]. Die Ursache für die Ausbildung der Spinaufspaltung ist anschaulich im durch den Symmetriebruch hervorgehobenen Potentialunterschied zwischen der Oberfläche und dem Volumen des Kristalls zu sehen. Dieses elektrische Feld koppelt als effektives Magnetfeld an die Elektronen und die Folge ist eine Aufspaltung der Bänder durch den Zeeman-Effekt [105]. Die Stärke des Effekts hängt hier jedoch von der Geschwindigkeit bzw. dem Impuls der Elektronen ab, was zu einer Verschiebung der Parabeln führt.

⁸Bekannt als Kramers-Theorem [23].

Der zugehörige Hamilton-Operator für ein 2D-Elektronengas (engl.: 2D electron gas, 2DEG) mit der Kopplungskonstanten, dem Rashba-Parameter, α_R lautet [106]:

$$H = E_0 + \frac{\vec{p}^2}{2m^*} + \frac{\alpha_R}{\hbar}(\vec{\sigma} \times \vec{p}) \cdot \hat{z}. \quad (1.65)$$

Die Lösung der Energie lautet (Rechnung hier nicht näher betrachtet) [106]:

$$E_{\pm}(\vec{k}) = E_0 + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m^*} \pm \alpha_R |\vec{k}| \quad (1.66)$$

$$= E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} (k \pm k_{SO})^2 \quad (1.67)$$

mit dem Rashba-Parameter

$$\alpha_R = \frac{\hbar^2 k_{SO}}{m^*}. \quad (1.68)$$

Liegt nun ein isotropes 2DEG System vor, so entsteht wie in Abb. 1.24a) skizziert als Funktion von (\vec{k}, E) ein aufgespaltener Rotationsparaboloid. Die Ursache liegt darin, dass durch die Isotropie des Systems, die Aufspaltung durch den Rashba-Effekt in allen Raumrichtungen auftritt und zwei ineinander verschränkte Rotationsparaboloiden entstehen. Bei konstanter Energie ergibt sich in der $k_x - k_y$ -Ebene das in b) skizzierte Bild zweier konzentrischer Kreise mit entgegengesetzter Spinaufspaltung.

Die in dieser Arbeit untersuchten Bi(111)- bzw. Bi₂Se₃-(111)-Oberflächen stellen jedoch extrem anisotrope Oberflächen dar. Hier ist der Verlauf der spin-aufgespaltenen Bänder deutlich komplexer und es kommt zur Ausbildung vielfältiger Spintexturen, wie es in Abb. 1.24c) nach [103] für Bi₂Se₃ gezeigt ist. Für die Streuung von Ladungsträgern bedeutet das, dass für die spinerhaltene Streuung nur bestimmte Kanäle zur Verfügung stehen bzw. dass für andere Streukanäle ein Flip des Spins des Ladungsträgers nötig ist. Einen solchen Impuls können z. B. magnetische Verunreinigungen innerhalb der Oberfläche liefern, an denen die Ladungsträger gestreut werden (siehe Kap. 7).

1.6.3 Topologische Isolatoren

Eine gute Übersicht über das komplexe Thema der Topologischen Isolatoren bietet u. a. das Kolloquium von HASAN UND KANE [23]. Ein weiteren Einstieg in das Thema bieten die Artikel [107, 108] von QI und ZHANG. Etwas kompakter fasst es MOORE in [109] zusammen.

Als Topologische Isolatoren werden Materialien bezeichnet, die in ihrem Inneren isolierend sind und an deren Oberfläche leitende Zustände existieren. Ein vergleichendes Beispiel für einen topologischen Isolator bietet der Quantenhall Effekt in einem 2DEG, dargestellt in Abb. 1.25a). Durch die Anwesenheit eines die Fläche durchdringenden Magnetfeldes werden Elektronen auf Kreisbahnen gezwungen. Am Rand des Systems werden diese Kreisbahnen durch Streuung entsprechend der Skizze unterbrochen. So entsteht ein am Rand umlaufender Kanal, dessen Laufrichtung von der Richtung des Magnetfeldes abhängt. Dieser Randkanal transportiert Ladung dissipationfrei, da keine Kanäle vorhanden sind, in die gestreut werden kann. Im Inneren des Systems hingegen ist kein Streuzentrum vorhanden, deshalb werden die Elektronen auf geschlossene Kreisbahnen gezwungen. Somit ist im Inneren kein Kanal zum Ladungstransport mehr verfügbar - das Innere ist isolierend. Bei Anwesenheit eines externen Magnetfeldes ist dieser Effekt als Quanten-Hall-Effekt [22, 110] bekannt, da die Anzahl der zur Verfügung stehenden Randkanäle und damit auch der Hallwiderstand des Systems durch die Anzahl der Landau-niveaus n gegeben und somit quantisiert ist [111].

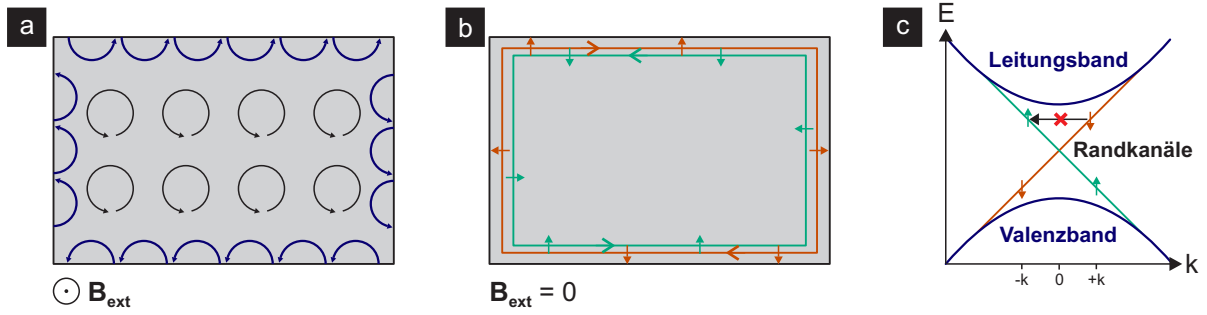


Abbildung 1.25: a) Darstellung des Quanten-Hall-Effektes. Elektronen werden durch ein äußeres Magnetfeld auf Kreisbahnen gezwungen. Es entstehen dissipationsfreie Randkanäle. b) Darstellung einer Quanten-Spin-Hall-Effekt Phase oder eines topologischen Isolators mit der in c) dargestellten Bandstruktur. Es existieren beim topologischen Isolator spin-aufgesplittene Randkanäle. Ist die Anzahl der Randkanäle pro Spinausrichtung ungerade, so ist Rückstreuung unterbunden. Angelehnt an Fig. 1 aus [108]. Eine Streuung von $+k$ nach $-k$ ist hier nicht möglich, da der entsprechende Zustand nicht mit passender Spin-Ausrichtung verfügbar ist.

Im Wesentlichen ist der Quanten-Hall-Effekt in Grenzen das schematische Musterbeispiel für einen 1D Topologischen Isolator. Jedoch verliert das System ohne das anliegende externe Magnetfeld seinen Zustand. Erst 2005 sagten KANE ET AL. [112] für Graphen ähnliche Randkanäle ohne ein äußeres Magnetfeld voraus. Eine solche Quanten-Spin-Hall-Effekt Phase ist schematisch in Abb. 1.25b) gezeigt. Durch eine starke Spin-Bahn-Wechselwirkung des Materials wirkt auf seine Elektronen ein effektives Magnetfeld [113] und es kommt zur Spin-aufspaltung der Randkanäle. Ladungsträger mit unterschiedlichem Spin bewegen sich in unterschiedliche Richtungen. Das bedeutet, dass obwohl ein zurücklaufender Kanal direkt verfügbar ist, Rückstreuung folglich aus Gründen der *Zeitumkehrsymmetrie* nicht stattfinden kann (siehe Kap. 1.6.1 und Abb. 1.22). Dies ist in Abb. 1.25c) dargestellt: Würde ein Ladungsträger von $+k$ nach $-k$ streuen wollen, so ist dieser Zustand nicht verfügbar, da hierzu ein Spin-Flip nötig wäre. Dies wird als topologischer Isolator bezeichnet. Ladungsträger beim Quanten-Hall-Effekt besitzen jedoch *keine Zeitumkehrinvarianz*. Beim Quanten-Hall-Effekt bleibt die Richtung des äußeren Magnetfeldes bei Zeitumkehr erhalten und somit wird eine Rückstreuung nicht verhindert.

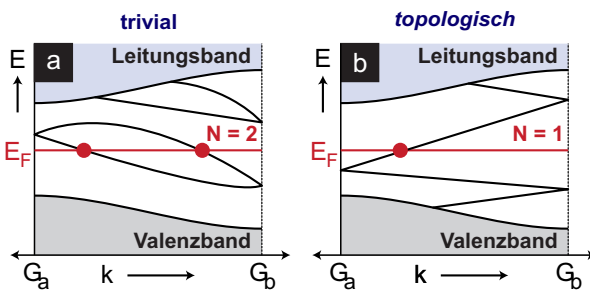


Abbildung 1.26: a) Skizze einer trivialen Bandstruktur. Die Anzahl der Schnittpunkte der Fermienergie mit den Oberflächenzuständen ist in a) gerade und in b) ungerade. Abb. übernommen aus Fig. 3 aus [23].

ante ($\nu = 0$), welche die Anzahl an Löchern in dem Körper angibt, und sind topologisch trivial. Eine Apfelsine lässt sich folglich unter Herausnahme eines Teils in einen Donut formen. Der Donut hat eine von der Apfelsine verschiedene topologische Invariante ($\nu = 1$). Topologische Invarianten lassen sich als ein Maß für die Anzahl der Randkanäle auffassen, die ein solches System zur Verfügung hat. Die Anzahl der Kanäle pro Transportrichtung muss, wie in Abb. 1.26 skizziert, ungerade sein. Für den Fall, dass eine gerade Anzahl an Randkanälen pro Transportrichtung vorliegt, können

Der Begriff der *Topologie* stammt in diesem Zusammenhang von *topologischen Invarianten*. Topologie hat ihren Ursprung in der mathematischen Lehre der Topologie. Zwei Körper haben dieselbe topologische Invariante, wenn sie sich nur durch Verformung ineinander überführen lassen, ohne dabei ein Teil ihrer selbst herauszuschneiden zu müssen. In der Literatur findet sich an vielen Stellen der Vergleich einer Apfelsine mit einem Donut. Eine Apfelsine und ein Würfel haben hier identische Invarianten: beide haben dieselbe topologische Invariante

Ladungsträger in einen Kanal mit identischer Spinausrichtung zurückstreuen und der Zustand wäre nicht mehr geschützt.

Es lässt sich nach [23] nicht nur anschaulich ein Zusammenhang zwischen der Anzahl der Schnitte der Fermienergie mit den Oberflächenzuständen und der Topologischen Invariante darstellen. Bezeichne N die Anzahl der Schnitte und $\Delta\nu$ die Änderung der Topologischen Invarianten an der Grenzfläche im Vergleich mit einem topologisch trivialen Material, so gilt [23]:

$$N = \Delta\nu \cdot \text{mod}(2). \quad (1.69)$$

Zusammenfassend lässt sich feststellen: Aufgrund einer großen Spin-Bahn-Wechselwirkung des Volumenkristalls kommt es bei Topologischen Isolatoren zur Ausbildung spin-aufgespaltener, geschützter (Oberflächen-) Zustände. Die Dimension der geschützten Zustände kann hier jedoch nicht nur 1D (entsprechend den Randzuständen beim QHE), sondern auch 2D oder 3D (spin-aufgespaltene Oberflächenzustände) sein. Weiterhin lässt sich der topologische Zustand durch Defekte, Grenzschichten oder durch magnetische Störzentren brechen. Diese können durch ihr Magnetfeld einen Spin-Flip und damit eine Rückstreuung in eigentlich geschützte Kanäle ermöglichen.

1.6.4 Oberflächen-Elektronen Interferenzeffekte

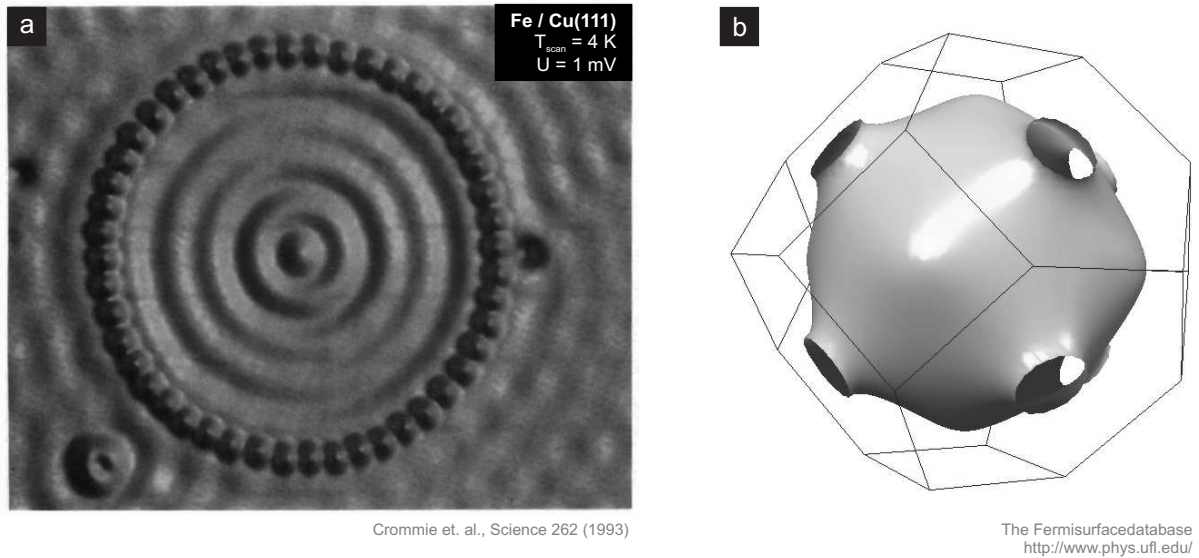


Abbildung 1.27: a) Stehende Elektronenwellen, verursacht durch 48 Eisenadsorbatatome auf einer Cu(111)-Oberfläche bei $T = 4\text{ K}$ und $U_{\text{Bias}} = 1\text{ mV}$. Abbildung übernommen aus Fig. 2 aus [114]. b) Darstellung der Fermifläche von Kupfer. Durch die parabelförmige Dispersion des fast freien Elektronengases ist die Fermifläche kugelförmig. Abbildung übernommen aus [115].

An der Oberfläche eines Materialsystems mit ausgeprägten Oberflächenzuständen bewegen sich Elektronen in diesen Zuständen. Fügt man nun Defekte (einzelne Stör- oder Adsorbatatome oder z. B. eine Stufenkante) hinzu, können die Elektronen an diesen Defekten streuen, d. h. ihren k -Vektor ändern. In einem einfachen Bild kann es bei Rückstreuung folglich zur Interferenz der ein- und der ausfallenden Welle und der Ausbildung einer stehenden Welle kommen. Diese Interferenzeffekte können analog zu Friedel-Oszillationen gesehen werden [116]. Mittels eines STMs lassen sich diese stehenden Wellen bzw. Interferenz-Pattern messen und abbilden. Bedingt durch die Bandstruktur

von Cu sehr einfach verständliche Bilder von stehenden Wellen [114] sind z. B. in Abb. 1.27 zu sehen. Hier wurden 48 Eisen-Atome auf einer Cu(111)-Oberfläche zu einem Kreis manipuliert. Da die Bandstruktur von Cu fast wie die freier Elektronen aussieht, ist die Fermifläche eine Kugel. Schnitte durch die Fermifläche zeigen daher ebenfalls kreisförmige Muster, weshalb die stehenden Wellen auf der Cu(111)-Oberfläche kreisförmig sind. Für Elemente wie Bi oder Bi_2Se_3 ist dieses Verhalten ungleich komplexer (vgl. hierzu die Fermifläche von Bi in Abb. 2.12).

Wendet man auf diese Bilder eine Fouriertransformation an, so lässt sich (zumindest bei Tunnelspannungen sehr nahe der Fermienergie) dies als direktes Abbild der Fermifläche betrachten. Sehr anschauliche Beispiele zu dieser Technik liefern ZHANG ET AL. an $\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$ [117] und ROUSHAN ET AL. an $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Kristallen [118]. In Kap. 7 wird von dieser Technik Gebrauch gemacht werden.

2 Materialsysteme

In diesem Kapitel werden die verwendeten Materialsysteme sowie die auftretenden Rekonstruktionen beschrieben. Als Substrat wurde für alle Messungen Silizium (Si) verwendet. Weiterhin werden virtuelle Substrate verwendet, die aus einer dünnen Bismuth-Schicht auf einem Si-Substrat bestehen. Weiterführende Experimente wurden mit Cobalt, Eisen, Nickel, Kupfer, Tantal, Antimon und Blei als Adsorbatsysteme durchgeführt. Da die letztgenannten Materialien nur als einzelne atomare Adsorbate verwendet werden, werden im Folgenden nur ihre grundlegenden Eigenschaften erwähnt. Auf mögliche Rekonstruktionen, die diese bei z. B. Silizium hervorrufen können, wird nicht eingegangen.

2.1 Silizium

Als Substratmaterial dient in allen Experimenten Silizium. Silizium wurde 1824 von JÖNS JACOB BERZELIUS in Schweden entdeckt. Der Name Silizium kommt vom Lateinischen *sili-cis*, was Feuerstein oder Kiesel bedeutet. Silizium findet sich mit der Ordnungszahl 14 in der 4. Hauptgruppe und kristallisiert bei RT, wie in Kap. 1.1.3 beschrieben, im Diamantgitter mit der Gitterkonstante $a_0 = 5,431 \text{ \AA}$ [119]. Der Bindungsabstand in der sp^3 -hybridisierten Struktur beträgt $2,35 \text{ \AA}$ und der eingeschlossene Winkel beträgt 109° . Die Elektronenkonfiguration ist $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$. Der Schmelzpunkt liegt bei $T_{\text{Schmelz}} = 1412^\circ\text{C}$ und der Siedepunkt bei $T_{\text{Siede}} = 3265^\circ\text{C}$.

Tab. 2.1 zeigt für RT die Si-Gitterkonstante $a_0(\text{\AA})$ und im Laufe dieser Arbeit verwendete kristalline Abstände, die sich aus der Gitterkonstante ergeben.


14	28,086 u
<div>Si</div> <div>Silizium</div>	
$\rho = 2.33 \text{ g/cm}^3$ $r = 117.6 \text{ pm}$	
$T_{\text{Schmelz}} = 1412^\circ\text{C}$ $T_{\text{Siede}} = 3265^\circ\text{C}$	
Diamant-Struktur 	
[Ne] 3s2 3p2	

Abbildung 2.1: Basis-Informationen zum chemischen Element Silizium.

Größe	Formel	Wert (\AA)
Si-Gitterkonstante	a_0	5,431
Nächster Nachbar	$d_{\text{NN}} = \frac{\sqrt{3}}{4} a_0$	2,352
Si(111) Reihenabstand	$d_{\text{RA},111} = \sqrt{\frac{3}{8}} a_0$	3,326
Nächster Nachbar in der Si(111) Ebene	$d_{\text{NN},111} = \frac{1}{\sqrt{2}} a_0$	3,840
Si(111) Bilagen Stufenhöhe	$d_{\text{BL},111} = \frac{1}{\sqrt{3}} a_0$	3,136
Si(001) Reihenabstand	$d_{\text{RA},001} = \sqrt{\frac{1}{2}} a_0$	3,840
Si(001) Dimerabstand	$2d_{001} = \sqrt{\frac{1}{2}} a_0$	7,680

Tabelle 2.1: Gitterkonstante und häufig verwendete Größen des Silizium Kristallgitters bei Raumtemperatur.

Die Si-Gitterkonstante $a_0(\text{nm})$ verhält sich mit der Temperatur gemäß folgender Gleichung [120]:

$$a(t) = a_{0,\text{RT}} \left(\int_{273,2}^{t'} \alpha(t) dt' + 1 \right) (\text{nm}) \quad (2.1)$$

und ist in Abb. 2.2 dargestellt. Hierbei ist $\alpha(T)$ der Ausdehnungskoeffizient, der mit $T(\text{K})$ als

$$a_0(T) = (3,725 (1 - \exp [-5,88 \cdot 10^{-3}(T - 124)]) + 5,548 \cdot 10^{-4}T) \cdot 10^{-6}(\text{K}^{-1}) \quad (2.2)$$

beschrieben wird [120]. Der Ausdehnungskoeffizient ist als Originalabbildung als Inset in Abb. 2.2 zu finden. Weitere Substrateigenschaften finden sich z. B. in [37, 119]. Grundlegendes zur Phonondispersion ist in [55, 61, 121] nachzulesen.

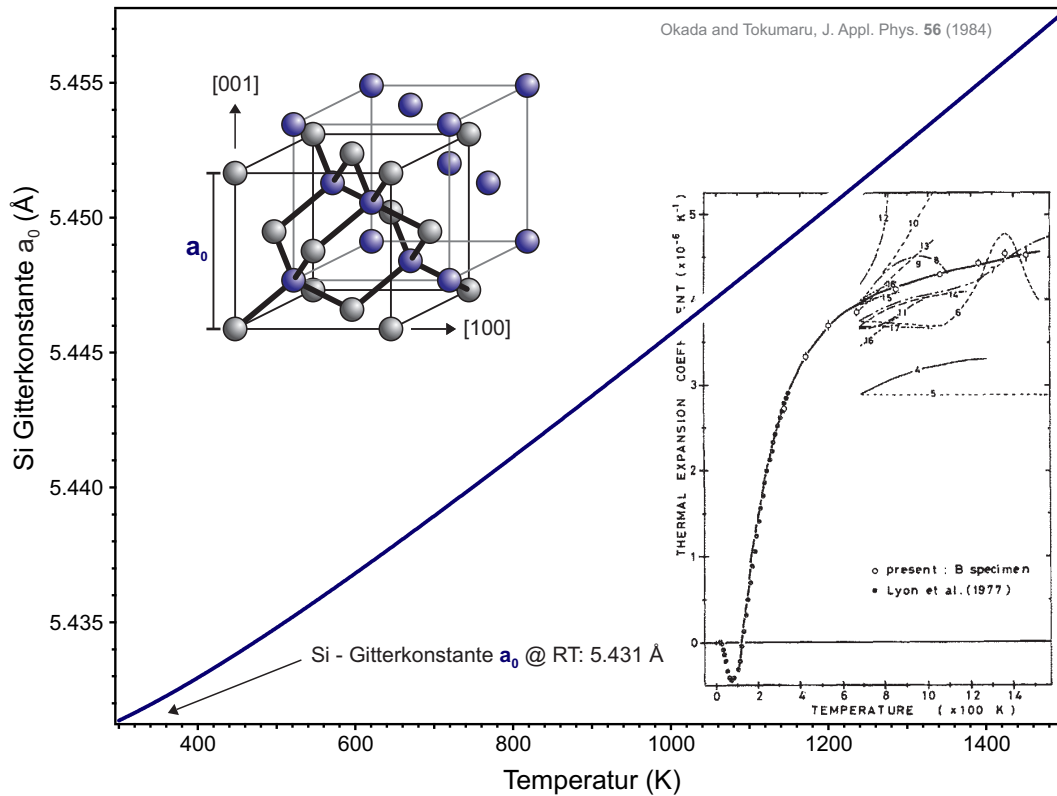


Abbildung 2.2: Silizium Gitterkonstante $a_0(\text{Å})$ als Funktion der Temperatur. Das Inset zeigt die Originalabbildung des Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$ aus [120].

2.1.1 Die Si(001)-Fläche

Bei der Verwendung von Si-Proben, die in der (001)-Richtung orientiert sind, wird der Silizium-Kristall entlang der (001)-Ebene geschnitten. Es resultiert eine quadratische Oberflächengeometrie, wie es schematisch in Abb. 2.3a) gezeigt ist. Beim Schnitt entsteht jedoch ein Symmetriebruch, der nicht gesättigte Bindungen an der Oberfläche hervorbringt. Im Fall der Si(001)-Fläche bleiben zwei ungesättigte Bindungen frei (engl.: dangling bonds). Diese sind in Abb. 2.3 grau gekennzeichnet. Um die freie Oberflächenenergie zu minimieren, verlagern sich diese dangling bonds. Die Oberflächenatome bewegen sich leicht aufeinander zu und binden untereinander: Es entstehen Dimer-Bindungen (in Abb. 2.3 rot gekennzeichnet), die in Reihen angeordnet sind. Hieraus resultiert eine (2×1) -Oberflächenrekonstruktion mit einer Vergrößerung der Gitterperiodizität in $[1\bar{1}0]$ -Richtung [122–124], was in Abb. 2.3b) zu sehen ist. Durch die tetraedische Anordnung der Si-Bindungen tritt,

zum Beispiel bei Stufen auf der Oberfläche, ebenfalls die (1×2) -Rekonstruktion auf, bei der die Dimere um 90° gedreht sind. Weiterhin finden sich, wie in Abb. 2.3c) zu sehen, gebuckelte Dimere, wodurch die Oberflächenenergie noch weiter um $0,2\text{ eV}$ verringert werden kann [125, 126]. Diese gebuckelten Dimere zeigen jedoch einen ständigen Platzwechsel des *höheren* Atoms, wodurch diese Asymmetrie nur bei tiefen Temperaturen beobachtet werden kann [127].

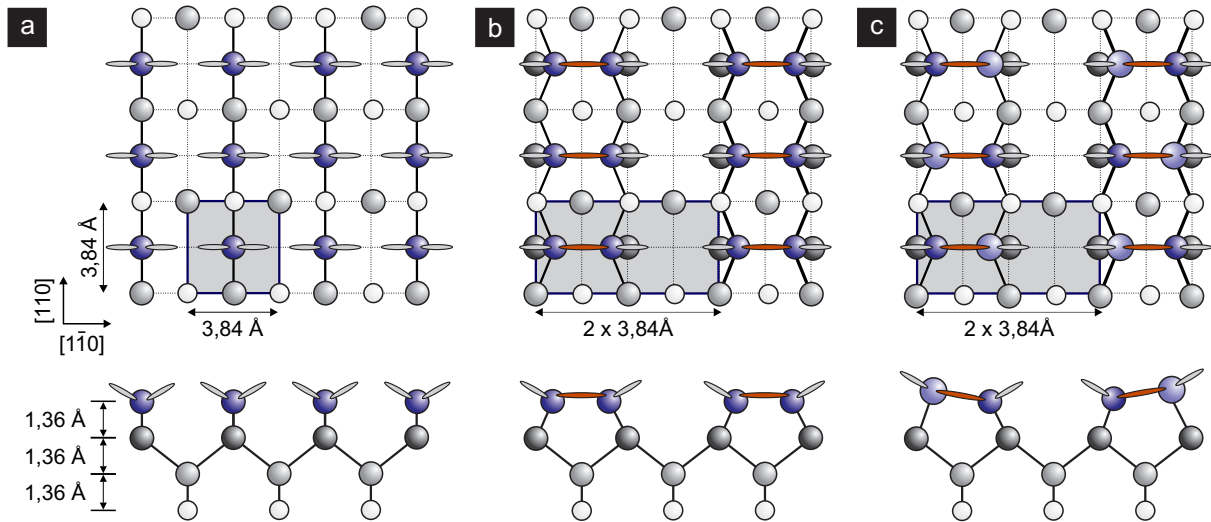


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Si(001)-Oberfläche. a) im unrekonstruierten (1×1) Fall. b) unter Bildung der (2×1) -Rekonstruktion durch Ausbildung von Dimeren (rot dargestellt). c) für gebuckelte Dimerreihen, resultierend in einer $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion. Abbildung inhaltlich übernommen aus [126].

2.1.2 Die Si(111)-Fläche

Durch Schneiden des kristallinen Wafers lassen sich auch anders orientierte Oberflächen erzeugen. Beim Schneiden des Kristalls senkrecht zur Richtung der Raumdiagonalen erhält man beispielsweise die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Si(111)-Oberfläche. Wie aus Abb. 1.3a) oder dem Inset in Abb. 2.2 ersichtlich ist, finden sich bei der Si(111)-Oberfläche Ebenen mit alternierender Bindungsgeometrie. Die Struktur ist aufgebaut aus Si-Atomen der Orientierung *A*, bei der drei Bindungen zur Ebene nach oben und eine Bindung zur darunterliegenden Ebene auftreten, und Si-Atomen der Orientierung *B*, bei denen es umgekehrt ist. Eine Oberfläche des Typs *A* ist folglich energetisch sehr ungünstig, da hier statt einer ungesättigten Bindung drei ungesättigte Bindungen auftreten. Dies ist der Grund dafür, dass Si(111) stets in Bilagen aufwächst, sodass die oberste Ebene im Typ *B* orientiert ist, also nur eine ungesättigte Bindung ins Vakuum hat.

Um die freie Oberflächenenergie zu minimieren, bildet das System auch hier eine Oberflächenrekonstruktion aus. Im Temperaturbereich unterhalb von $T = 800^\circ\text{C}$ ist eine Mischung aus (1×1) , (2×2) , (5×5) und (7×7) rekonstruierten Flächen zu finden. Die energetisch günstigste Rekonstruktion ist die (7×7) -Rekonstruktion [128], die sich ab etwa $T = 800^\circ\text{C}$ einstellt [129, 130]. Das entsprechende Strukturmodell ist das Dimer-Adatom-Stackingfault-Modell (DAS-Modell) nach [128] und ist in Abb. 2.4 gezeigt. Durch die Ausbildung dieser Rekonstruktion kann die Anzahl an dangling bonds in der Einheitszelle von 49 auf 19 reduziert werden. Die resultierende Einheitszelle ist rhomboedrisch und besteht aus zwei Hälften. In der einen Hälfte (ohne Stapelfehler) wird die Oberfläche durch die letzten beiden Si-Lagen terminiert. Die zweite Hälfte zeigt nach [131] hingegen durch Stapelfehler eine Wurtzitstruktur. Neben der Dimerbildung werden zusätzliche (Si-) Adatome in die Oberfläche integriert, um weitere Bindungen zu sättigen. Hierin ist auch der Grund für die vergleichsweise hohe Temperatur zu sehen, bei der sich die (7×7) -Rekonstruktion ausbildet.

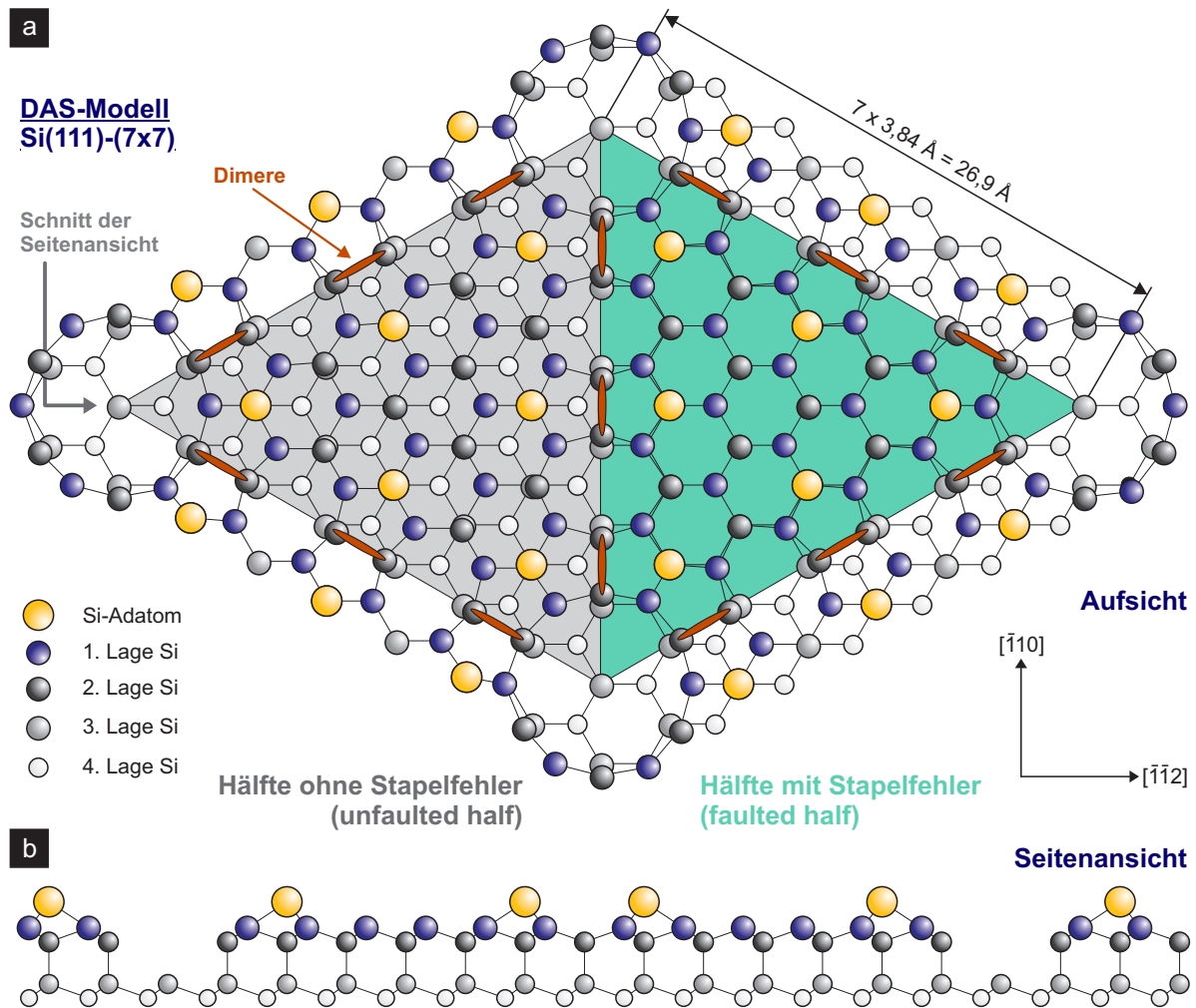


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des DAS-Modells der (7×7) -rekonstruierten Si(111)-Fläche nach [128]. a) Aufsicht, b) Seitenansicht: Schnitt durch das Modell entlang der, in a) durch den grauen Pfeil markierten $[112]$ -Richtung.

Neben der bekannten (7×7) -Rekonstruktion kann jedoch durch Wahl anderer Adsorbatatome auch eine andere Rekonstruktion erzeugt werden. In dieser Arbeit wird als Kalibrationspunkt u. a. das Auftreten der Bi-terminierten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion verwendet. Je nach verwendeter Temperatur und aufgebracht Bi-Menge lassen sich verschiedene $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktionen erzeugen¹ [132]. Im Folgenden wird jedoch nur die Rekonstruktion bei einer Bedeckung von 1/3 ML genauer erläutert.

Abb. 2.5 zeigt eine Skizze der Bi-terminierten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion. Dieses Strukturmodell² wurde mittels Röntgendiffraktometrie (engl.: X-ray diffraction, XRD) bestätigt [133]. Weiterhin wurde es mit Dichtefunktionaltheorie (engl.: density functional theory, DFT) berechnet und zeigt für den Gleichgewichtszustand einen Bindungsabstand zwischen dem Bi- und dem Si-Atom von 2,83 Å. Der vertikale Abstand zur ersten Si-Lage beträgt 2 Å. Durch die Ausbildung der Oberflächenrekonstruktion wird der Si-Si-Bindungsabstand unterhalb des Bi-Adatoms um 0,09 Å verringert [132].

¹Jeweils bei 1/3 ML, 2/3 ML (Honeycomb-Modell), 1 ML (Trimer-Modell)

²In der Literatur als Monomer- oder T_4 -Modell zu finden.

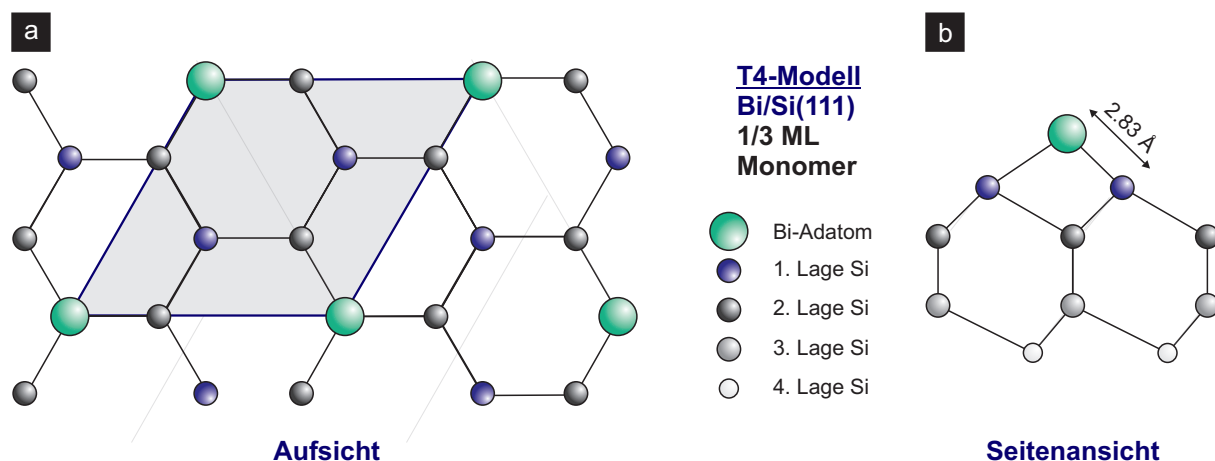


Abbildung 2.5: Darstellung der Monomer ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion. Zur Ausildung dieser Rekonstruktion der Si(111)-Fläche ist eine Bedeckung von 1/3 ML Bi nötig. a) Aufsicht, b) Seitenansicht.

Durch Adsorption von Selen (Se) auf der Si(111)-Oberfläche lässt sich im Temperaturbereich zwischen $T = 450^\circ\text{C}$ und $T = 600^\circ\text{C}$ eine (1×1) -Rekonstruktion erzeugen [134, 135]. Hierzu ist eine Bedeckung von 1/2 ML Se nötig. Mehr als 1/2 ML Se kann auf der Oberfläche nicht gebunden werden, sodass bei dem angegebenen Temperaturbereich überschüssiges Se sofort desorbiert. Unterschreitet man die untere Temperaturgrenze von $T = 450^\circ\text{C}$, so kann mehr Se adsorbiert werden. Es bildet sich allerdings eine amorphe Schicht. Beim Ausheilen (engl., ugs.: Annealen) dieser Schicht bei einer Temperatur oberhalb vom $T = 450^\circ\text{C}$ wird überschüssiges Se wieder desorbiert, sodass sich eine (1×1) -Rekonstruktion ausbildet und eine Bedeckung von 1/2 ML auf der Oberfläche verbleibt.

Nach [134] sieht die Rekonstruktion wie in Abb. 2.6 skizziert aus: die Se-Atome binden an einem Brückenplatz zwischen zwei Si-Atomen und es entsteht eine ungeordnete Überstruktur.

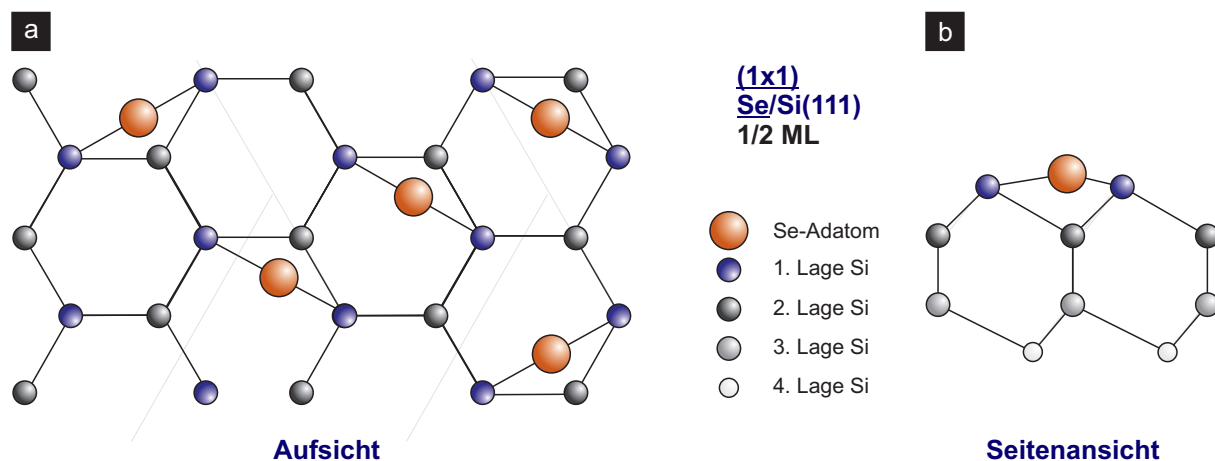


Abbildung 2.6: Darstellung der Se-terminierten (1×1) -Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche. Zur Ausbildung dieser Rekonstruktion ist eine Bedeckung von 1/2 ML Se nötig. a) Aufsicht, b) Seitenansicht.

2.2 Bismuth

Neben Si als Substratmaterial wurden alle in dieser Arbeit vorgestellten Messungen mit bzw. an Bismuth (Bi) durchgeführt. Bei der Untersuchung der Manipulierbarkeit der lokalen Zustandsdichte von Bi-Oberflächen wurden beispielsweise 20 nm dicke Bi-Filme als virtuelles Substrat verwendet. Zusätzlich wurde Bi aber zur Manipulation auch als Adsorbatsystem verwendet.


83	209,98 u
Bi	
Bismuth	
$\rho = 9.79 \text{ g/cm}^3$	
$r = 154.5 \text{ pm}$	
$T_{\text{Schmelz}} = 271,3 \text{ }^\circ\text{C}$	
$T_{\text{Siede}} = 1560 \text{ }^\circ\text{C}$	
Rhombohedral 	
[Xe] 4f14 5d10 6s2 6p3	

Abbildung 2.7: Basis-Informationen zum chemischen Element Bismuth. [136, 137]

2D-Metall. Schon 1821 nutzte SEEBECK eine Bismuth-Antimon Verbindung und entdeckte den nach ihm benannten Seebeck-Effekt. In den 1960er Jahren wurden zudem Quantisierungseffekte in dünnen Bi-Schichten beobachtet [138]. In den weiteren Jahren stellte sich Bismuth als hochinteressantes Forschungsgebiet heraus und vielzählige weitere elektronische Eigenschaften wurden entdeckt [139, 140]. Erst vor kurzer Zeit wurde u. a. von MURAKAMI ET AL. gezeigt, dass sehr dünne Bi-Filme bis hin zu einer einzelnen Bilage eine QSH-Phase aufweisen und als Topologischer Isolator zu betrachten sind [141]. Ein grundlegender Überblick über das Material Bismuth und aktuelle Ergebnisse sind im Review Artikel von P. HOFMANN [142] zu finden.

Erstmals wurde Bismuth 1753 eindeutig identifiziert und als weiteres Schwermetall neben Blei und Zinn entdeckt. Die Kristallstruktur von Bismuth ist die rhomboedrische A7-Struktur, die auch als verzerrte hexagonale Struktur mit zweiatomiger Basis beschrieben werden kann. Ebenfalls eine Beschreibung als verzerrte kubisch raumzentrierte (fcc) Struktur ist möglich. Beide vereinfachten Strukturmodelle sind in Abb. 2.8 skizziert.

Größe im hexagonalen System	Wert (Å)
laterale Bi-Gitterkonstante a	4,5332
vertikale Bi-Gitterkonstante c	11,7967
Bi(111) BL Stufenhöhe $d_{\text{Bi},111}$	$1,594 + 2,347 = 3,941$
Öffnungswinkel α	$57,35^\circ$
Längenverhältnis d_1/d_2	0,88
Nachbarabstand innerhalb der (001)-Ebene	$ \vec{a}_1 = 4,7236$
Reihenabstand innerhalb der (111)-Ebene	3,9259
Atomabstand in der (111)-Ebene	4,5332
Eigenschaft	Wert
Volumen-Debye-Temperatur [143]	119 K
Oberflächen-Debye-Temperatur (1. BL) [142]	$71 \pm 7 \text{ K}$
spezifische Wärmekapazität	$122 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$
Elektronendichte (Bi(111)-Oberfläche) n_e [144]	$5,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$
Elektronendichte (Volumen) n_e [35, 145]	$2,75 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
mittlere freie Weglänge (Bi(111)-Oberfläche) $\lambda_{\text{mfp,e}}$ [36]	$2 - 3 \text{ nm}$
Fermiwellenlänge [146]	$30 - 40 \text{ nm}$

Tabelle 2.2: Gitterkonstanten [147] und andere Materialparameter von Bismuth bei Raumtemperatur.

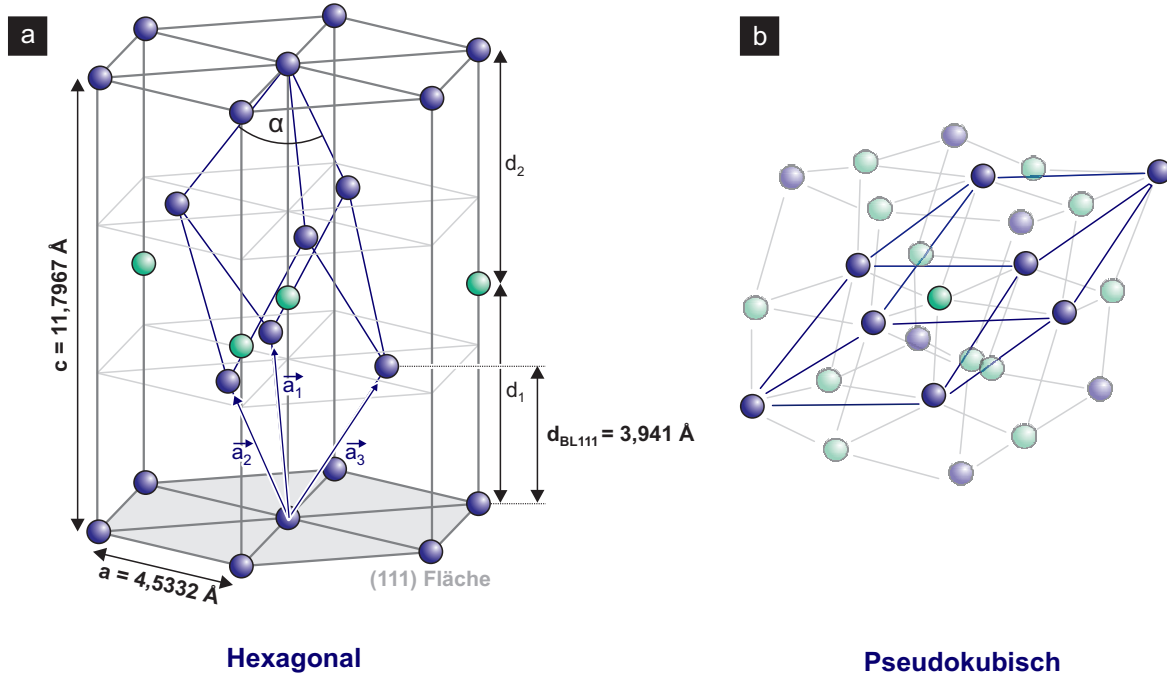


Abbildung 2.8: Darstellung der Bismuth Kristallstruktur im verspannten a) hexagonalen und b) pseudo-kubischen System. In blau ist die eigentliche rhomboedrische primitive Einheitszelle eingezeichnet, die von den Vektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ aufgespannt ist.

In blau ist in Abb. 2.8 die Einheitszelle skizziert. Sie wird von den Vektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ aufgespannt, wobei $|\vec{a}_1| = 4,7236 \text{ \AA}$ ist [148]. Das Längenverhältnis der gestauchten hexagonalen Bi-Kristallstruktur ist $d_1/d_2 = 0,88$ statt 1 und der Öffnungswinkel beträgt hier $\alpha = 57,35^\circ$ statt $\alpha = 60^\circ$. Jedes Bi-Atom hat drei äquivalente direkte nächste Bindungspartner und weitere drei übernächste Bindungspartner. Bei Betrachtung entlang der (111)-Richtung ergeben sich kovalent gebundene Bi(111)-Bilagen, die untereinander eine deutlich schwächere Bindung als innerhalb der BL aufweisen. Die Bi(111)-BL-Höhe beträgt, wie auch in Abb. 2.9 zu sehen ist, $1,594 \text{ \AA}$, wobei der BL-Abstand entsprechend $d_{Bi111} = 3,941 \text{ \AA}$ beträgt. Als Kantenlängen der hexagonalen Struktur ergibt sich eine Gitterkonstante von $a = 4,5332 \text{ \AA}$ bzw. $c = 11,7967 \text{ \AA}$ [147, 148]. In dieser Arbeit wird die Gitterstruktur von Bismuth als verzerrt hexagonal angenommen. Genauer zum Ursprung der rhomboedrischen Struktur und der Umrechnung findet sich u. a. bei [142].

2.2.1 Die Kristallstruktur dünner Bi(111)-Schichten

Bi-Filme in (111)-Orientierung weisen, je nachdem wie viele BL Bi man betrachtet, eine sechs- bzw. eine dreizählige Symmetrie auf. Abb. 2.9 zeigt schematisch in Aufsicht (a)) und Seitenansicht (b)) die Bi(111)-Oberfläche. Die Kantenlänge der hexagonalen Einheitszelle beträgt $a = 4,5332 \text{ \AA}$. Weiterhin ist ersichtlich, dass es einen abwechselnden Zwischenlagenabstand gibt, der zu einem BL-Abstand von $d_{Bi111} = 3,941 \text{ \AA}$ führt. Einzelne Bi-BL sind innerhalb kovalent und untereinander van-der-Waals gebunden; es entsteht ein Schichtmaterial. Wie häufig zu beobachten [142], zeigen solche Schicht-Materialsysteme keine Oberflächenrekonstruktion. In diesem Fall ist folglich nur die (1×1) -Struktur der Oberfläche zu erkennen.

Genauer zum Wachstum und der Charakterisierung von Bi(111)-Schichten findet sich in Kap. 5 dieser Arbeit.

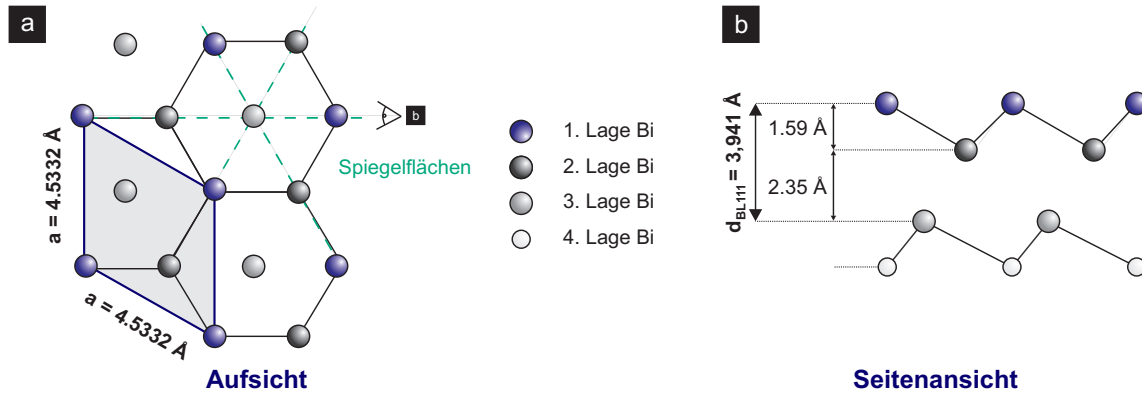


Abbildung 2.9: Bi(111)-Oberflächenstruktur in a) Aufsicht und b) Seitenansicht. In grau ist die Flächeneinheitszelle mit einer Kantenlänge von $a = 4,5332 \text{ \AA}$ eingezeichnet. Abb. angelehnt an [149].

2.2.2 Elektronische Eigenschaften des Bismuth-Volumens

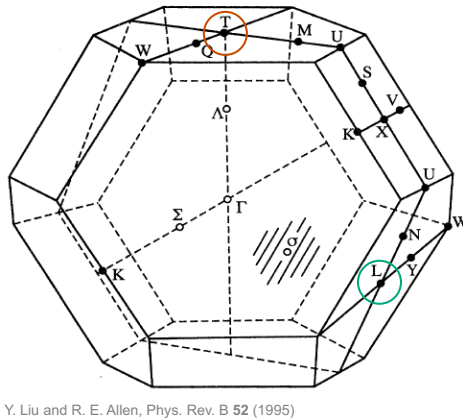


Abbildung 2.10: Brillouin-Zone der Bi-Kristallstruktur. Eingezeichnet die Punkte T und M . Die Achse von Γ nach T entspricht der vertikalen Achse der in Abb. 2.8a) skizzierten Kristallstruktur. Nach [147].

am L -Punkt. Für Elektronen liegt die Fermienergie hier bei $E_{F,e} = 27,2 \text{ meV}$ und für Löcher bei $E_{F,h} = 10,8 \text{ meV}$, wobei $E_G = 13 \text{ meV}$ ist [150]. Die so in der Brillouin-Zone entstandenen Ladungsträger-Taschen sind jedoch sehr schmal, was zu einer sehr geringen Ladungsträger-Dichte von $3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-3}$ und für Elektronen zu einer sehr geringen effektiven Masse von $m^* = 0,003 \cdot m_e$ führt. Zur Verdeutlichung der Lage der Ladungsträger-Taschen im reziproken Raum, zeigt Abb. 2.10 die zu Abb. 2.11b) zugehörige Fermifläche.

Reduziert man das Volumenmaterial auf eine Bi-Schicht mit endlicher Dicke, so treten neue elektronische Effekte auf. Bei Schichtdicken $\leq 30 \text{ nm}$ ist nach [150–152] ein Übergang vom Halbmetall zum Halbleiter zu beobachten. Durch den Quantisierungseffekt in dünnen Filmen soll, nach [151, 152], durch eine Reduzierung des Volumens in einer Richtung, eine Energieverschiebung dazu führen, dass am L -Punkt die niedrigsten Elektronenzustände energetisch über die tiefsten Lochzustände gehoben werden. Am L -Punkt bildet sich eine direkte Bandlücke aus. Das vormals halbmetallische Bismuth wird so zum Halbleiter. Die hierfür kritische Schichtdicke wurde experimentell zu 32 nm bestimmt [153].

Die elektronischen Eigenschaften von Bismuth sind in vielerlei Hinsicht bemerkenswert. Bismuth besitzt einen der höchsten Hall-Koeffizienten und eine sehr hohe Ladungsträgerbeweglichkeit. Die Volumenbandstruktur zeigt den Ursprung des halbmetallischen Charakters [142]: Beide s - und alle drei p -Bänder sind voll gefüllt und durch eine Bandlücke von mehreren eV voneinander getrennt. Abb. 2.11a) zeigt schematisch die charakteristische Eigenschaft der Bandstruktur eines Halbmetalls: Es kommt zu einem sehr geringen Überlapp eines Bandes mit der Fermienergie. Im Falle von Bismuth kreuzen an den Punkten L und T im reziproken Raum, wie in Abb. 2.11b) markiert, die p -Bänder die Fermienergie leicht und produzieren freie Löcher am T -Punkt und Elektronen

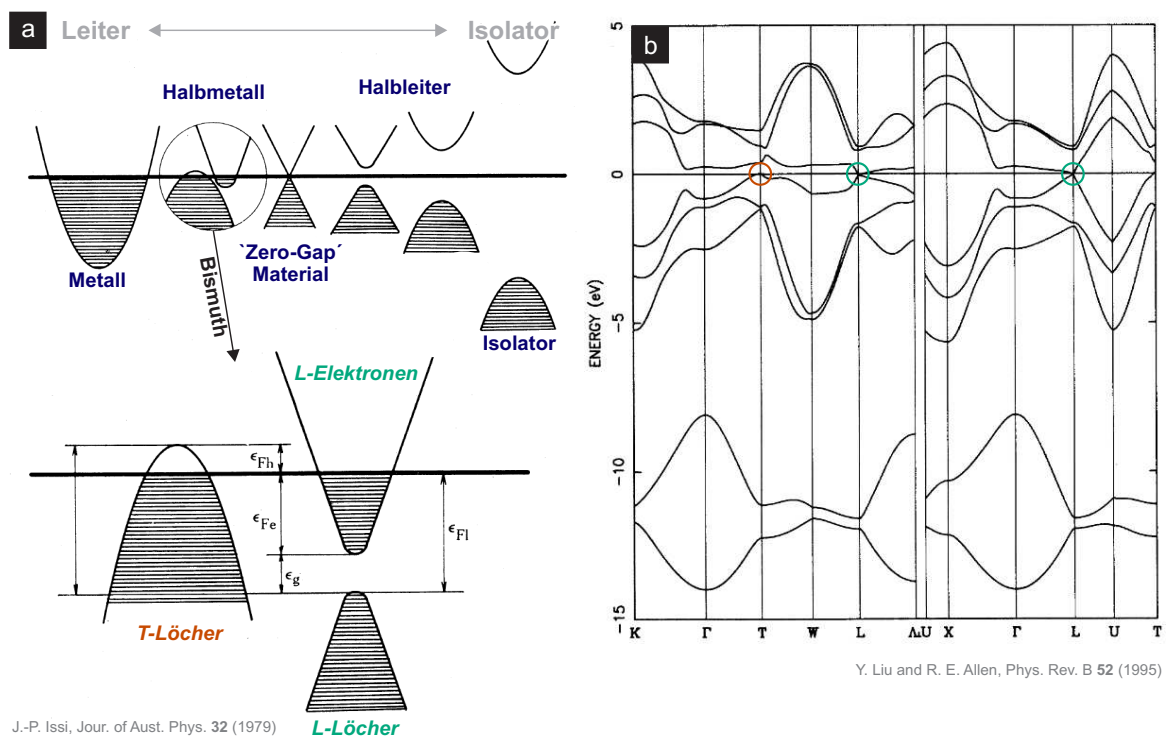


Abbildung 2.11: a) Schematische Darstellung der Bandstruktur verschiedener Elemente. Beim Halbmetall ist der Bandüberlapp mit der Fermienergie nur sehr gering, sodass nur sehr wenig Ladungsträger zur Verfügung stehen. Abb. übernommen aus [150]. b) Volumenbandstruktur von Bi nach Tight-Binding Rechnung von [147]. Eingezeichnet sind die Schnittpunkte des p-Bandes mit der Fermienergie.

2.2.3 Elektronische Eigenschaften dünner Bismuth-Schichten

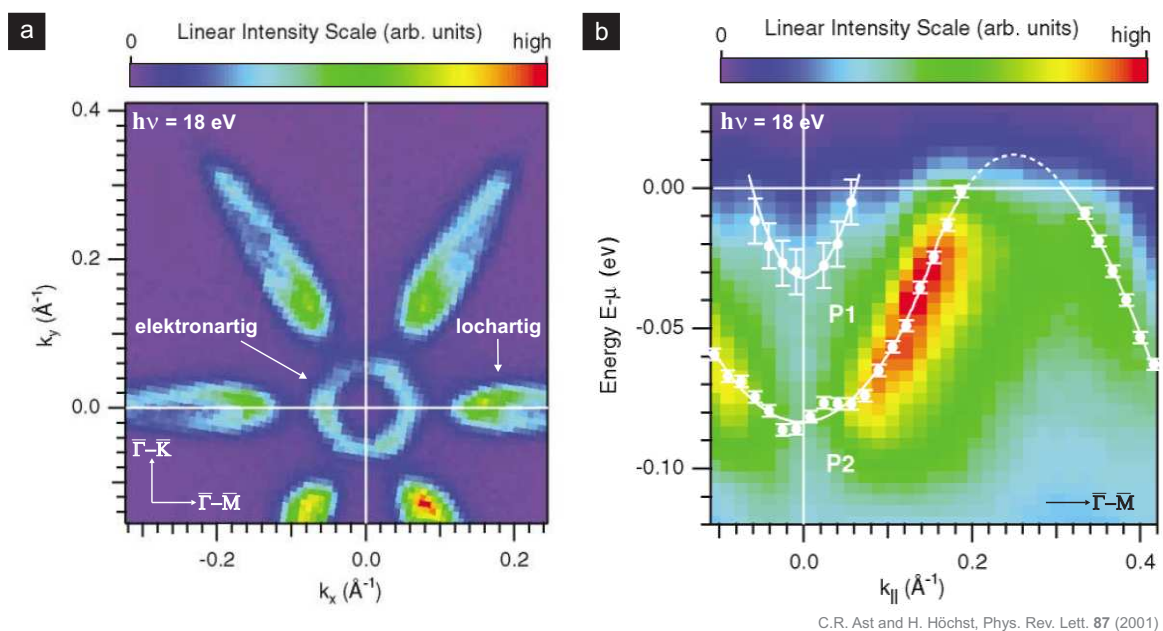


Abbildung 2.12: a) ARPES-Messung der Fermifläche einer Bi(111)-Oberfläche. Die Winkelauflösung beträgt $0,25^\circ$, die Energieauflösung 40 meV. b) Bandstrukturmessung entlang der $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ -Richtung, entsprechend der k_x -Achse aus a). Die Energieauflösung beträgt 25 meV, $\Delta k_{||} = 0,023 \text{ \AA}^{-1}$. Abbildung übernommen aus Fig. 1 und Fig. 4 aus [144].

Die in dieser Arbeit, im Speziellen die in Kap. 7, vorgestellten experimentellen Befunde basieren auf der Manipulation der elektronischen Eigenschaften von dünnen Bismuth-Schichten. Einen fundamentalen Einblick in die elektronische Struktur dünner Bismuth-Schichten bieten winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie-Messungen (engl.: angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES). In der Literatur findet sich eine Vielzahl von ARPES-Messungen der Bi(111)-Oberfläche [142, 154–160], wobei [144, 161, 162] gesondert zu erwähnen sind. Die von AST und HÖCHST gemessene Fermifläche von Bi(111) [144, 160] ist in Abb. 2.12a) gezeigt und weist eine starke Anisotropie auf. Im Inneren ist ein hexagonaler Ring zu erkennen, gefolgt von einem Oval, das in der auf die Oberflächen-Brillouin-Zone projizierten $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ - Richtung in einer sechsfachen Symmetrie vorliegt.

Betrachtet man die Bandstruktur in der interessanten $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ - Richtung, so ist anhand der Dispersion zu erkennen, welche Bereiche der Fermifläche loch- und welche elektronartig sind. Für diese Klassifizierung ist es entscheidend, in welcher Krümmung die Bänder die Fermienergie (bei 0 eV) schneiden. Im Falle von P_1 in Abb. 2.12b) ist zu erkennen, dass das Band mit einer positiven Krümmung schneidet, was elektronartig bedeutet. Beim Band P_2 ist es anders herum und die Zustände sind lochartig. Berechnungen der Bi(111)-Oberflächenzustände [163] zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten und bestätigen weiterhin, dass die Spin-Bahn-Wechselwirkung (engl.: Spin-Orbit-Coupling, SOC) essentiell und für die Aufspaltung der Bänder verantwortlich ist. Die Form der Fermifläche von Bi(111) deutet neben der starken Anisotropie jedoch noch auf einen weiteren Punkt hin: Nach AST und HÖCHST [144] betragen die anhand der ARPES-Messungen ermittelten Ladungsträgerdichten $n = 5,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ bzw. $p = 1,1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Diese Ladungsträgerdichten liegen etwa eine Größenordnung über denen des Bi-Volumens. Das führt dazu, dass der Bi-Oberflächenzustand den Ladungsträgertransport durch einen Bi-Film dominiert, was ebenfalls experimentell bestätigt ist [34, 164]. Dabei haben JNAWALI ET AL. anschaulich gezeigt, dass der Widerstand eines dünnen Bi-Films für Schichtdicken zwischen 6 nm und 60 nm unabhängig von der Schichtdicke ist [34]. Weiterhin wurde eine starke Abhängigkeit des Schichtwiderstands von zusätzlich aufgebrachtem Bismuth gefunden. Erste Hinweise zeigten erstaunlicherweise, dass der Streuquerschnitt einzelner Bi-Adatome in gewissen Grenzen dem Streuquerschnitt kleiner Bi-Inseln gleichzusetzen ist. Diese Frage konnte geklärt und u. a. der Streuquerschnitt eines einzelnen Bi-Atoms berechnet werden [165]. Weiteres hierzu in Kap. 6.

2.3 Bismuth-Selenid Bi_2Se_3

Bismuth Selenid (Bi_2Se_3) wächst in einer rhomboedrischen Struktur, es lässt sich aber in einer hexagonalen Basis darstellen. Im Folgenden wird die Struktur als hexagonal betrachtet und besteht aus einer Einheitszelle mit der lateralen Gitterkonstante $a = 4,138 \text{ Å}$ und einer vertikalen Gitterkonstante $c = 28,64 \text{ Å}$ bei Raumtemperatur. Gitterkonstanten für tiefere Temperaturen sind z. B. in [166] zu finden. Das Strukturmodell im hexagonalen System ist in Abb. 2.13a) zu sehen. Die gesamte Einheitszelle besteht aus 15 Lagen, wovon sechs Lagen aus Bismuth (hier grau gekennzeichnet) und neun Lagen aus Se (hier blau bzw. grün gekennzeichnet) bestehen. Somit liegt ein stöchiometrisches Verhältnis von Bi:Se von 2:3 vor. Das Wachstum von Bi_2Se_3 erfolgt jedoch in kleineren Teilen als der hier gezeigten Einheitszelle. Das Material wird im Frank-van der Merwe-Wachstumsmodus in so genannten Quintupellagen (QL) abgeschieden. Die Höhe der so aufgewachsenen QL ist mit exakt einem Drittel der vertikalen Gitterkonstante c als $c_{\text{QL}} = 9,52 \text{ Å}$ anzugeben.

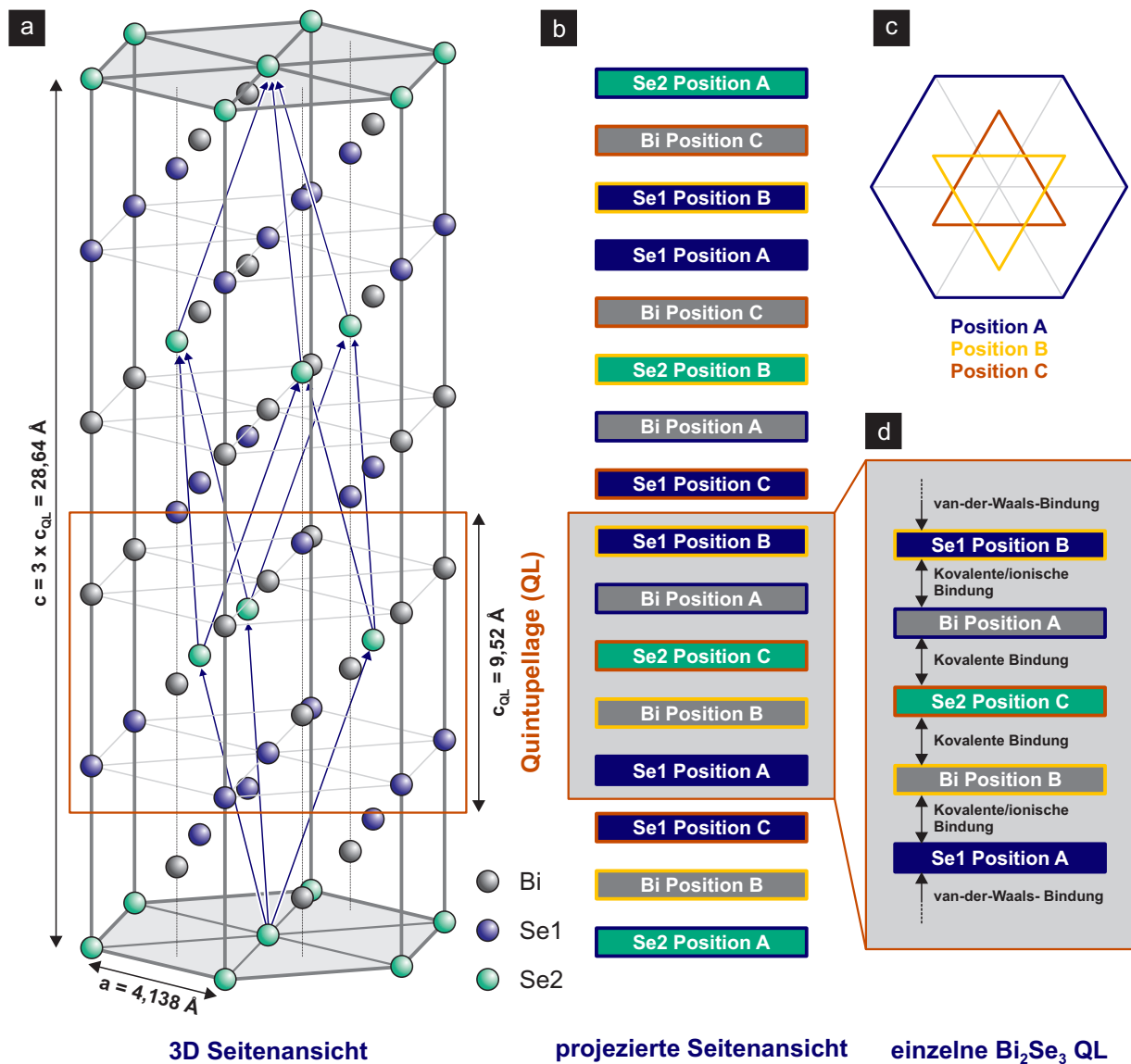
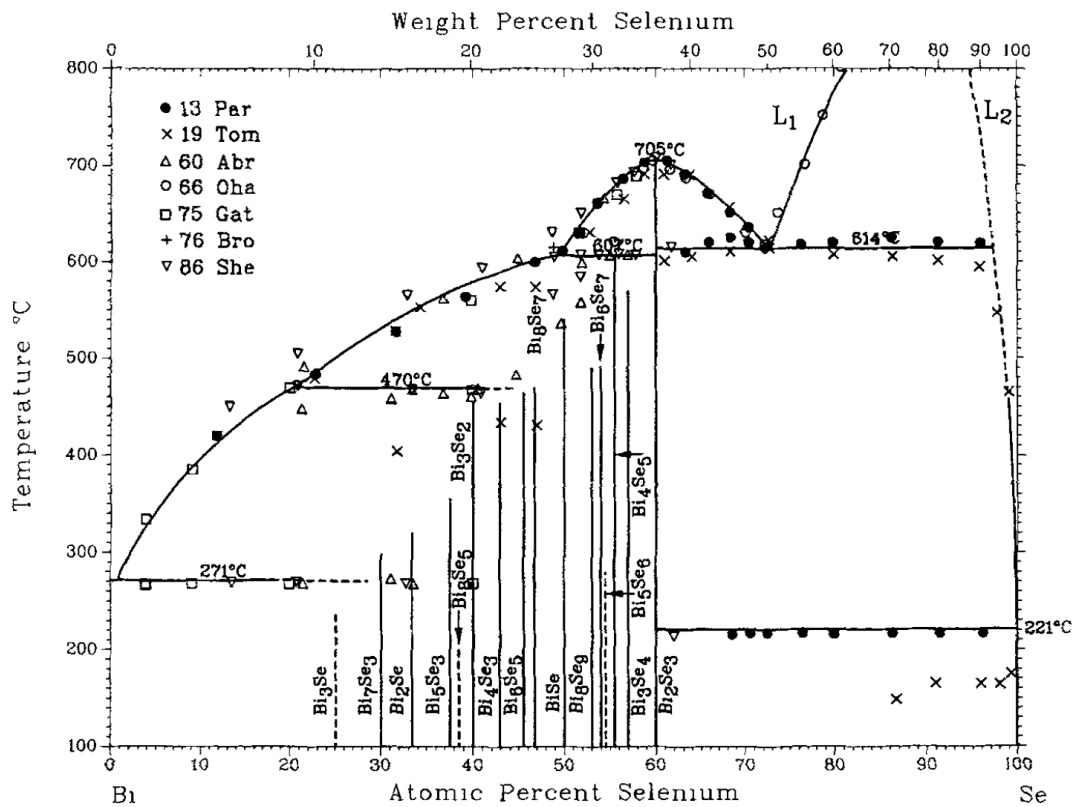


Abbildung 2.13: a) Strukturmodell der Bi_2Se_3 -Einheitszelle nach [167]. In rot umrandet: Der Quintupellagen (QL)-Baustein. Drei QL ergeben die gesamte Einheitszelle. b) projizierte Einheitszelle mit ersichtlicher A,B,C Stapelfolge der verschiedenen Bi- und Se-Schichten. c) Darstellung der auftretenden Atompositionen im hexagonalen Gitter (Aufsicht). d) Vergrößerung der schematischen Darstellung der QL in der Seitenansicht.

Hierfür ist die außergewöhnliche Kristallstruktur verantwortlich und bedingt die Unterscheidung zweierlei Arten von Se-Atomen. Se1 bezeichnet Se-Atome die jeweils am Ende einer QL zu finden sind bzw. jeweils als einen Bindungspartner ebenfalls Se1-Atome haben. Se2 hingegen befindet sich stets in der Mitte der QL, von beiden Seiten kovalent an die Bi-Lage gebunden. Abbildung 2.13b) zeigt schematisch die Stapelfolge der einzelnen Lagen unter Berücksichtigung der Position innerhalb der hexagonalen Einheitszelle (in c) dargestellt). Die Stapelfolge ist immer A,B,C,A,B,C,... . Auch hier in rot gekennzeichnet: Die aus fünf Lagen bestehende QL. Die Ursache für das QL-Wachstum ist in den Bindungsverhältnissen der einzelnen Lagen innerhalb einer QL zu finden. Während die Se2-Bi-Bindung rein kovalent und die Bi-Se1-Bindung kovalent bzw. ionisch ist (analog zu Bi_2Te_3 wie bei [168]), ist die Inter-QL-Se2-Se2-Bindung eine van-der-Waals-artige Bindung [167]. Da diese im Vergleich zu den kovalenten Bindungen schwach ist, lassen sich so zwei QL von einander trennen oder gegeneinander verschieben.

Weitere charakteristische Parameter von Bi_2Se_3 sind in Tab. 2.3 und in [169] zu finden.

Eigenschaft	Wert
Dichte [168]	$7,68 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Volumen-Debye-Temperatur bei RT [170]	200 K
Volumen-Debye-Temperatur bei 0 K [166]	160 K
Schmelzpunkt [171]	979 K

Tabelle 2.3: Einige kennzeichnende Parameter für Bi_2Se_3 .


H. Okamoto, Journal of Phase Equilibria 15 (1994)

Abbildung 2.14: Phasendiagramm für Bi_2Se_3 als Funktion der Temperatur und des Bi:Se Verhältnisses. Abbildung übernommen aus [172].

Die in dieser Arbeit hergestellten Bi_2Se_3 -Schichten wurden durch Kodeposition von Bi und Se gewachsen. Um hierbei stöchiometrisch korrekt Bi_2Se_3 zu wachsen, muss mindestens 60 % Se anwesend sein. Bei Wachstumsbedingungen mit einem anderen Bi:Se Verhältnis werden, wie anhand des Phasendiagramms aus Abb. 2.14 erkennbar, andere stöchiometrische Phasen erzeugt. (Weitere Phasendiagramme sind bei [173, 174] zu finden.) Nach [175] ist jedoch ein deutlicher Se-Überschuss von etwa Bi:Se 1:10 bis 1:15 beim Wachstum zu wählen, da sich durch eine in diesem Bereich vergleichsweise hohe Mobilität eine unerwünschte n-Dotierung des Films [176] durch Se-Fehlstellen vermeiden lässt. Nach [177] treten durch den zu hohen Fluss jedoch keine Fehler im Kristall auf, da das Se nur auf einer Bi-Lage adsorbieren kann. Die genaue Wachstumsprozedur ist in Kap. 4 beschrieben.

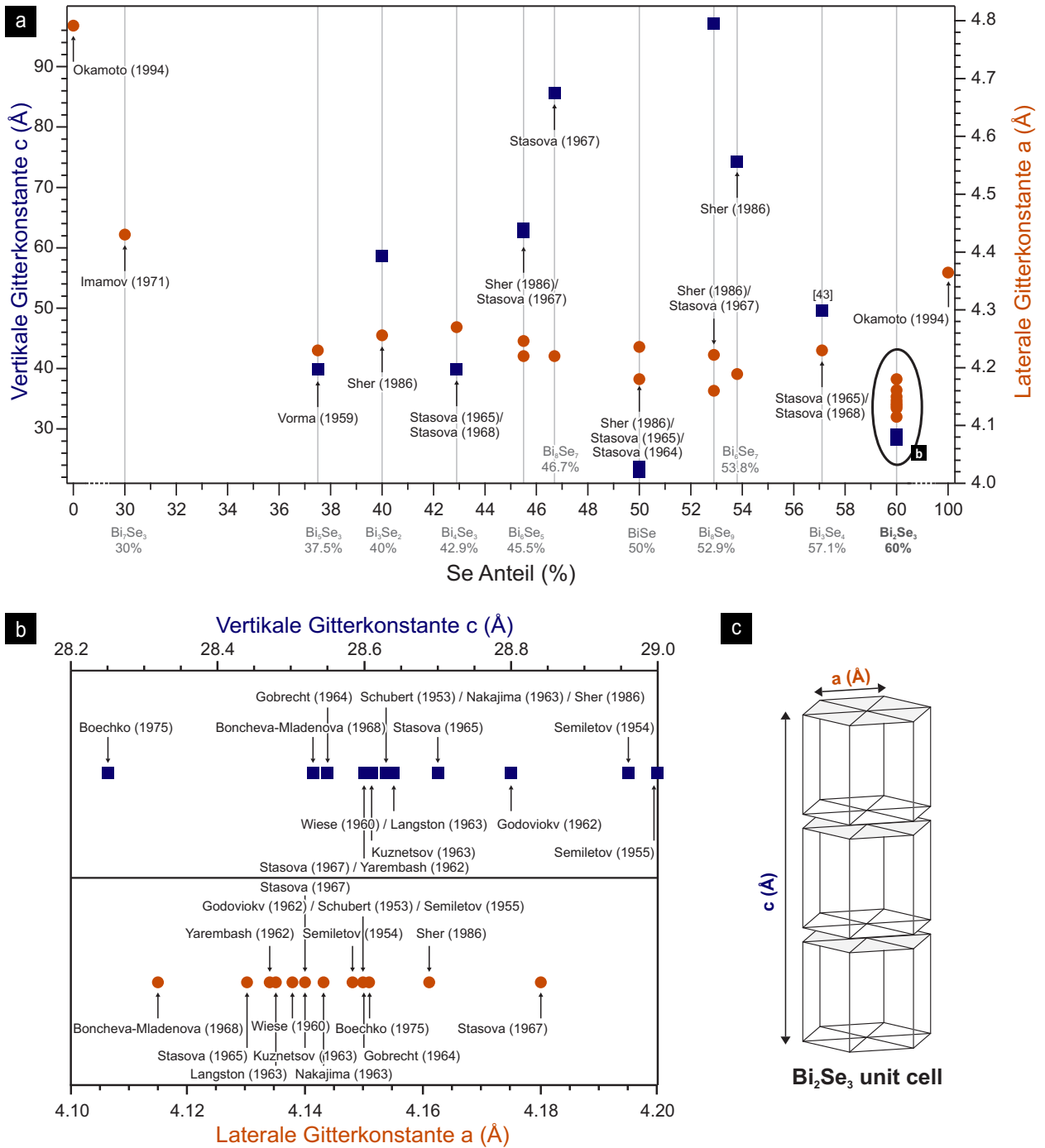


Abbildung 2.15: a) Übersicht der in der Literatur zu findenden lateralen und vertikalen Gitterkonstanten für verschiedene stöchiometrische Verhältnisse von Bi und Se. b) Vergrößerung des für das stöchiometrische Verhältnis Bi_2Se_3 relevanten Bereichs. c) Schematische Darstellung der Bi_2Se_3 -Einheitszelle.

Zur Einordnung der gemessenen Gitterkonstanten zeigt Abb. 2.15 einen Überblick über die in der Literatur bekannten Gitterkonstanten für Bi_2Se_3 (b)) und andere stöchiometrischen Verhältnisse (a)). Die Daten hierzu wurden aus [172] gewonnen. Die dort vorgestellten Originalquellen sind [8, 168, 178–189] für Bi_2Se_3 und für alle anderen Systeme [181, 185, 187, 189–194]. Die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante ist in Abb. 2.16 von CHEN ET AL. [166] zu finden. Abbildung 2.16a) zeigt den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α über einen Temperaturbereich von 0 K bis 300 K. Die Daten wurden durch Pulverdiffraktometrie an pulverisierten polykristallinen Bi_2Se_3 -Kristallen gemessen.

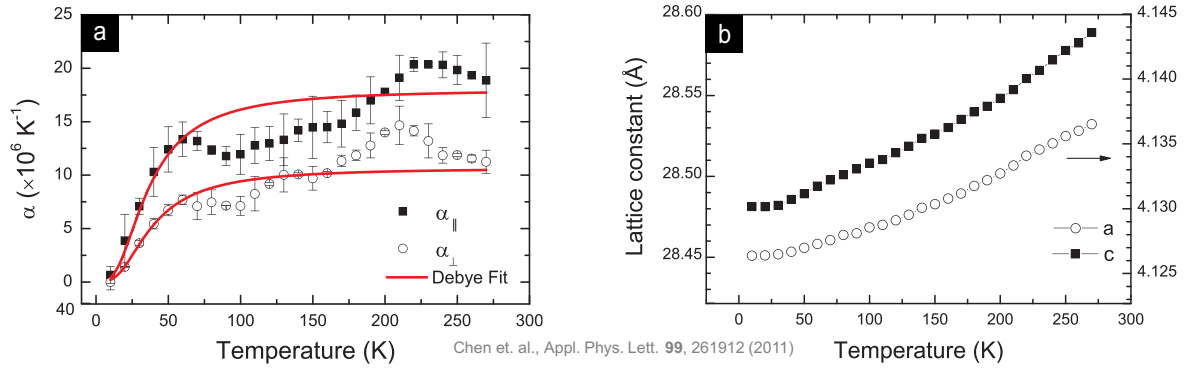


Abbildung 2.16: a) Thermischer Ausdehnungskoeffizient und b) daraus berechnete Gitterkonstante von Bi_2Se_3 als Funktion der Temperatur von 0 K bis 300 K. Die Daten wurden mittels Pulverdiffraktometrie gemessen. Abbildung übernommen aus [166].

Im Rahmen dieser Arbeit wird in Kap. 4 die Optimierung der Wachstumsparameter dünner Bi_2Se_3 -Schichten behandelt. Daher wird an dieser Stelle auf die Einführung der elektronischen Eigenschaften von Bi_2Se_3 als topologischer Isolator verzichtet. Zu erwähnen bleiben an dieser Stelle ZHANG ET AL. [195] und XIA ET AL. [196], die durch ab-initio-Rechnungen gezeigt haben, dass es sich bei Bi_2Se_3 um einen 3D Topologischen Isolator handelt. Winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie (engl.: angle resolved photoemission spectra, ARPES) Experimente wurden u. a. von CHEN ET AL. [25] und XU ET AL. [26] durchgeführt.

2.4 Verwendete Ad- und Substrat-Systeme

Als Adsorbatsysteme für die Manipulation der lokalen Zustandsdichte dünner Bi-Filme wurden in dieser Arbeit Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Gold, Silber, Tantal, Antimon und Blei verwendet. Wie sich später in Kap. 7 zeigt, lassen sich diese Elemente durch ihren Einfluss auf die lokale Zustandsdichte grob in vier Gruppen unterteilen:

- 3d-Übergangsmetalle: Eisen, Cobalt, Nickel und Kupfer,
- 4d- und 5d-Übergangsmetalle: Tantal, Gold und Silber,
- sonstige Elemente: Blei, Antimon.

Die grundlegenden charakterisierenden Größen dieser Elemente sind in Abb. 2.17 dargestellt. Als Quellenangabe wurde, wenn nicht anders angegeben, [136, 137, 197] verwendet.










<p>26 55,847 u</p> <p>Fe</p> <p>Eisen</p> <p>$\rho = 7,874 \text{ g/cm}^3$ $r = 126 \text{ pm}$</p> <p>$T_{\text{Schmelz}} = 1535 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_{\text{Siede}} = 2750 \text{ }^\circ\text{C}$</p> <p>Kubisch Raumzentriert  [Ar] 3d6 4s2</p>	<p>27 58,933 u</p> <p>Co</p> <p>Cobalt</p> <p>$\rho = 8,89 \text{ g/cm}^3$ $r = 125,3 \text{ pm}$</p> <p>$T_{\text{Schmelz}} = 1495 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_{\text{Siede}} = 2870 \text{ }^\circ\text{C}$</p> <p>Hexagonale Struktur  [Ar] 3d7 4s2</p>	<p>28 58,693 u</p> <p>Ni</p> <p>Nickel</p> <p>$\rho = 8,902 \text{ g/cm}^3$ $r = 124,6 \text{ pm}$</p> <p>$T_{\text{Schmelz}} = 1453 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_{\text{Siede}} = 2732 \text{ }^\circ\text{C}$</p> <p>Kubisch Flächenzentriert  [Ar] 3d8 4s2</p>
<p>29 63,55 u</p> <p>Cu</p> <p>Kupfer</p> <p>$\rho = 8,954 \text{ g/cm}^3$ $r = 127,8 \text{ pm}$</p> <p>$T_{\text{Schmelz}} = 1083,4 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_{\text{Siede}} = 2595 \text{ }^\circ\text{C}$</p> <p>Kubisch Flächenzentriert  [Ar] 3d10 4s1</p>	<p>47 107,87 u</p> <p>Ag</p> <p>Silber</p> <p>$\rho = 10,49 \text{ g/cm}^3$ $r = 145 \text{ pm}$</p> <p>$T_{\text{Schmelz}} = 961,8 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_{\text{Siede}} = 2162 \text{ }^\circ\text{C}$</p> <p>Kubisch Flächenzentriert  [Kr] 4d10 5s1</p>	<p>51 121,76 u</p> <p>Sb</p> <p>Antimon</p> <p>$\rho = 6,697 \text{ g/cm}^3$ $r = 139 \text{ pm}$</p> <p>$T_{\text{Schmelz}} = 630,63 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_{\text{Siede}} = 1587 \text{ }^\circ\text{C}$</p> <p>Rhombohedral  [Kr] 4d10 5s2 5p3</p>
<p>79 196,97 u</p> <p>Au</p> <p>Gold</p> <p>$\rho = 19.302 \text{ g/cm}^3$ $r = 136 \text{ pm}$</p> <p>$T_{\text{Schmelz}} = 1064,18 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_{\text{Siede}} = 2856 \text{ }^\circ\text{C}$</p> <p>Kubisch Flächenzentriert  [Xe] 4f14 5d10 6s1</p>	<p>73 180,95 u</p> <p>Ta</p> <p>Tantal</p> <p>$\rho = 16,654 \text{ g/cm}^3$ $r = 146 \text{ pm}$</p> <p>$T_{\text{Schmelz}} = 2996 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_{\text{Siede}} = 5425 \text{ }^\circ\text{C}$</p> <p>Kubisch Flächenzentriert  [Xe] 4f14 5d3 6s2</p>	<p>82 207,2 u</p> <p>Pb</p> <p>Blei</p> <p>$\rho = 11.342 \text{ g/cm}^3$ $r = 175 \text{ pm}$</p> <p>$T_{\text{Schmelz}} = 327,5 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_{\text{Siede}} = 1740 \text{ }^\circ\text{C}$</p> <p>Kubisch Flächenzentriert  [Xe] 4f14 5d10 6s2 6p2</p>

Abbildung 2.17: Basis-Informationen zu den verwendeten Adsorbatsystemen Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Silber, Antimon, Tantal, Gold und Blei. [37, 137, 197, 198]

3 Der experimentelle Aufbau

In diesem Kapitel werden die experimentellen Parameter sowie die verwendeten Messaufbauten und Apparaturen erläutert. Die Messungen mittels Elektronenbeugung sind an der UNIVERSITÄT DUISBURG-ESSEN entstanden, die Magnetotransport-Messungen wurden in Kooperation mit und an der UNIVERSITÄT HANNOVER durchgeführt und die LT-STM-Messungen fanden im CENTER FOR FUNCTIONAL NANOMATERIALS (CFN) am BROOKHAVEN NATIONAL LAB (BNL) in New York, USA statt.

Alle hier gezeigten Untersuchungen wurden im Ultrahochvakuum (UHV) mit Basis-Drücken geringer als $2 \cdot 10^{-10}$ mbar durchgeführt. Dies ist nötig um Untersuchungen an reinen Oberflächen durchführen zu können. Gas- und Restgas-Moleküle sorgen an Luft oder in nur geringem Vakuum ggf. binnen einem Bruchteil einer Sekunde für eine vollständige Passivierung der Oberfläche. Im Druckbereich um 10^{-6} mbar bliebe die Oberfläche lediglich für einige Minuten unbedeckt. Um jedoch über Stunden, bis hin zu Tagen reproduzierbar kontrolliert Untersuchungen an Oberflächen durchführen zu können, ist die Verwendung von UHV unabdingbar. Eine grundlegende Einführung in die Erzeugung und die Grundlagen der Verwendung von UHV ist z. B. in [199] zu finden.

3.1 Die Probenpräparation

Da für die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit unterschiedliche Apparaturen mit teils unterschiedlichen Proben verwendet wurden, sind Details der jeweiligen Präparationsmethoden im jeweiligen Abschnitt zu finden.

3.2 Verdampfer

Sowohl zur Präparation der untersuchten Materialschichten, als auch zur gezielten Manipulation der gewachsenen Schichten durch Aufbringen weiterer Adsorbatatome, wurden thermische Verdampfer verwendet. Das aufzubringende Material wird im Falle von Bismuth (Bi) und Selen (Se) aus einem keramischen Tiegel verdampft. Dieser wird durch ein umwickeltes Filament geheizt. Der nötige Stromfluss durch das Filament beträgt wenige Ampere, um auf Leistungen im Bereich zwischen 1 W und 15 W zu kommen. Da Bi und Se Elemente mit vergleichsweise tiefem Schmelzpunkt sind, genügt hier eine solch geringe Leistung. Um reproduzierbar Material aufbringen zu können, kann der Molekularfluss des Verdampfers über einen Shutter, der durch eine Drehdurchführung von außen bedienbar ist, sekundengenau unterbrochen werden. Um zu verhindern, dass sich die Umgebung des Tiegels mit aufheizt, befindet sich am Kopf des Verdampfes ein massiver Kupferblock, der durch eine Kapillare von außen mit Kühlwasser durchflossen wird. Hierdurch wird das Aufheizen der Kammerwand und damit eine Desorption von Verunreinigungen von den umgebenden Oberflächen und ein damit einhergehender Druckanstieg verhindert. Um eine möglichst konstante Aufwachrate zu erhalten, werden die Verdampfer etwa 15 Minuten vor Beginn des Aufdampfvorgangs auf ihre gewünschte Leistung geregelt, sodass sie sich beim Aufdampfvorgang im thermischen Gleichgewicht befinden. Dies stellte sich besonders für den Se-Verdampfer als wichtig heraus.

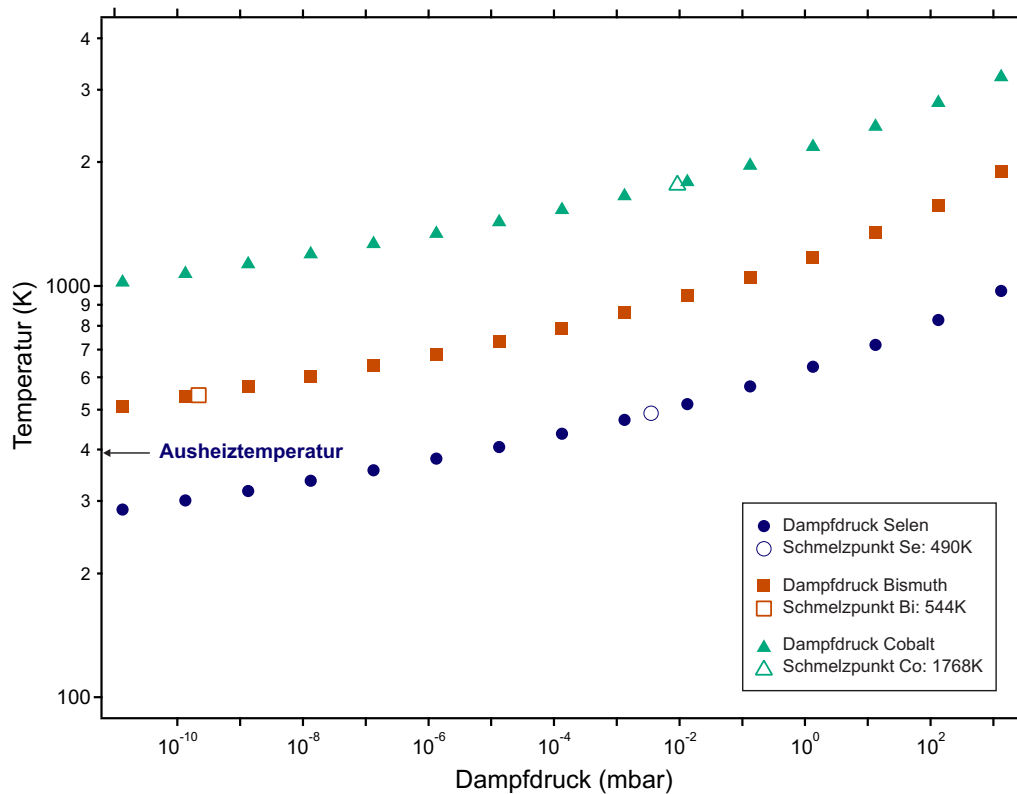


Abbildung 3.1: Dampfdrücke von Selen, Bismuth und Cobalt als Funktion der Temperatur. In offenen Markern sind die jeweiligen Schmelzpunkte der Substanzen eingetragen. Bereits bei der Ausheiztemperatur von 120 °C ist der Dampfdruck von Selen etwa bei 10⁻⁵ mbar.

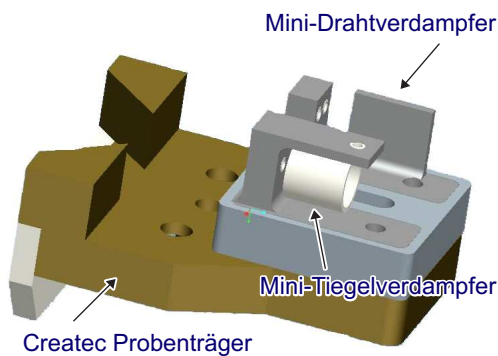


Abbildung 3.2: Skizze des konstruierten und im BNL verwendeten Mini-Verdampfers. Auf einem CREATEC Probenhalter können sowohl einzelne Drahtverdampfer, als auch Mini-Tiegelverdampfer montiert und getauscht werden.

Für die an der UNIVERSITÄT HANNOVER durchgeführten Experimente wurde ein transferierbarer Dreifach-Verdampfer [200] verwendet. Dieser war mit einem Bi-Verdampfer in Form eines keramischen Tiegels, und mit Drahtverdampfern (Erläuterung weiter unten) für Eisen (Fe) und Cobalt (Co) ausgestattet.

Zu Erwähnen ist ein Problem, das im Umgang mit dem Se-Verdampfer aufgetreten ist. Bedingt durch den extrem hohen Dampfdruck von Se kommt es bereits beim Ausheizen des Verdampfers bei etwa 120 °C zu einer hohen Abscheidung von Se, was zu Kurzschlüssen am Schwingquarz im Verdampfer geführt hat. Abb. 3.1 zeigt den Dampfdruck von Selen im Vergleich zu Bi und Co. Um auch die anderen, in dieser Arbeit verwendeten, Elemente einzuordnen, sei hier erwähnt dass der Dampfdruck von Nickel (Ni) und

Fe dem von Co mit einer Abweichung von nur wenigen K folgen.

Im Gegensatz zu den verwendeten Bismuth- und Selenverdampfern, war es für die Manipulation der lokalen Zustandsdichte nötig, Material in geringsten Bedeckungen (in der Größenordnung 1/1000 ML) auf die Oberfläche aufzubringen. Hierzu wurden kleine Drahtverdampfer aufgebaut.

Durch direkten Stromfluss durch einen Draht des zu verdampfenden Materials, kann dieses desorbiert werden. Aufgrund des im BROOKHAVEN NATIONAL LAB verwendeten STMs der Firma CREAT-EC wurde ein Aufbau entwickelt und gefertigt, der es ermöglicht zwei verschiedene Drahtverdampfer auf einem CREAT-EC-Probenhalter zu montieren. Dieser Mini-Verdampfer kann eingeschleust und *in-situ* während des Betriebes genutzt werden. Er ist schematisch in Abb. 3.2 dargestellt. Die Menge an Material, die von solchen Drahtverdampfern verdampft werden kann, ist ziemlich gering. Nach einer Abschätzung ergibt sich für eine Probe im Abstand von 15 cm vom Verdampfer bei einem Drahtdurchmesser von 0,25 mm und einer Drahtlänge von 4 cm eine maximale Schichtdicke des Materials, das beim Durchbrennen des Drahtes auf der Probe deponiert werden kann, von etwa 1 ML. Hierbei wurde angenommen, dass der Draht durchbrennt, wenn er 10 % seines Volumens verloren hat. Um sicherzustellen, welchen Einfluss eine Kühlung des Mini-Verdampfers auf die Verdampfer-rate hat, wurden Messreihen mit und ohne Kühlung mit Stickstoff aufgenommen. Es konnte jedoch kein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

3.3 Elektronenbeugung - Universität Duisburg-Essen

Messungen mittels Elektronenbeugung wurden in Duisburg, in den Laboren der Arbeitsgruppe von PROF. HORN-VON HOEGEN an der UHV-Apparatur *Quantum* durchgeführt. Diese besteht aus drei UHV-Kammern und ist in Abb. 3.3 dargestellt.

Durch die Schleusenkammer kann ein Probenaustausch ohne Belüften des UHV der Hauptkammer durchgeführt werden. So kann ein hoher Probendurchsatz binnen kurzer Messzeit gewährleistet werden. Die Schleusenkammer wird über eine zweistufige Drehschieberpumpe mit Vorvakuum im Bereich von 10^{-3} mbar versorgt. Am Fuße der Kammer befindet sich eine 8“ Turbomolekularpumpe, welche die Schleusenkammer bis zu einem Druck von 10^{-7} mbar herunter pumpen kann. In der Schleusenkammer befindet sich, durch den Transferstab B (siehe Abb. 3.3) beweglich, eine Proben-garage mit Platz für drei Proben und eine Ausglühwendel für STM-Spitzen. Die Proben können in dieser Kammer durch direkten Stromfluss geheizt werden. Zusätzlich können die gesamte Proben-garage und der eingeschleuste STM-Scanner indirekt durch Wärmestrahlung eines Heizdrahtes ausgegast werden. Das Ausgasen der Proben vor dem Transfer in die Hauptkammer verhindert, dass Wasser in die Hauptkammer gelangt und so der Druck ansteigt.

Über ein VAT-Schieber-Ventil lassen sich die Proben über den Transferstab A bis in die Hauptkammer bringen. Der Manipulator (hier nicht gezeigt) erlaubt sowohl eine freie 5-Achsen-Bewegung der Probe, als auch das Heizen mittels Direktstrom durch die Probe. In der Hauptkammer findet neben den SPA-LEED-Messungen auch die Präparation der Proben statt. Hierzu ist eine Vielzahl an Verdampfern montiert. Ein schleusbarer Verdampferport erweitert die Funktionalität zusätzlich, sodass hier Verdampfer getauscht werden können, ohne das UHV der Anlage zu brechen. Am Fuße der Hauptkammer sorgt eine Ionengetterpumpe für das Abpumpen bis zu einem Druck unterhalb von $2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Die Hauptkammer ist (hier nicht gezeigt) zudem mit einem Massenspektrometer PFEIFFER QME 200 ausgestattet. Die Temperaturmessungen und -Kalibrierungen der Proben geschehen mit einem IMPAC IGA-10 IR-Pyrometer (mehr dazu in Kap. 3.3.2).

Über ein zweites Ventil kann die Probe nach der Präparation durch den Transferstab C in die STM-Kammer befördert werden. Hier steht neben einem RT-STM der Firma OMICRON eine Proben-garage mit Platz für bis zu vier Proben bereit. Die STM-Kammer wird ebenfalls über eine separate Ionengetterpumpe auf bis zu 10^{-11} mbar abgepumpt. Das Handling der Proben und der STM-Spitzen innerhalb der STM-Kammer wird mit einem *Wobblestick* durchgeführt.

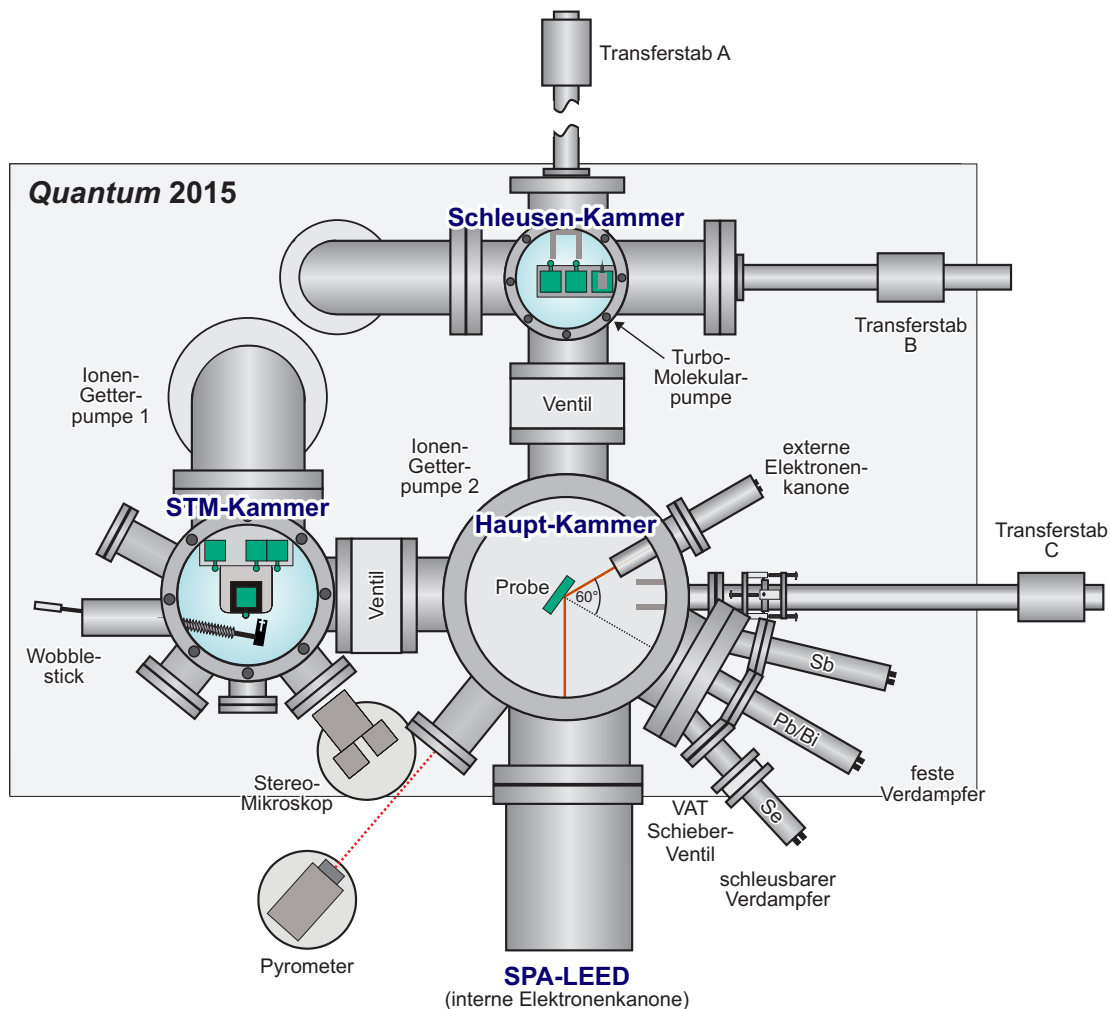


Abbildung 3.3: Schnitt durch die schematische Darstellung der UHV-Apparatur *Quantum*, bestehend aus drei Kammern: Einer Probenschleuse, der Haupt- und SPA-LEED-Kammer sowie einem STM der Firma OMICRON.

3.3.1 Probenpräparation

Für die in Duisburg durchgeführten Messungen wurden Si(111)-Proben mit einer Fehlneigung $< 0.1^\circ$ und einer p-Dotierung von $30 - 100 \Omega\text{cm}$ bzw. $4 - 6 \text{ m}\Omega\text{cm}$ verwendet. Um Beugungsexperimente bei höheren Temperaturen durchführen zu können, wurde ein zweiter, hochdotierter Wafer verwendet. Dadurch wird die an der Probe anliegende Spannung, und damit den Versatz bzw. die Verzerrung des Elektronenstrahls, so gering wie möglich gehalten.

Die verwendeten Proben wurden vor dem Einbau in die UHV-Kammer mit einem Diamantschneider vom jeweils verwendeten Wafer zu Proben der Maße $4 \times 15 \text{ mm}$ geschnitten und zur Reinigung einmal mit hochreinem Ethanol abgewischt. Nach der Montage in den Probenhalter wurde dieser in die Schleusen-kammer eingesetzt und anschließend wurden alle Proben in der Schleuse bei einem Druck von etwa 10^{-6} mbar bei ca. $T = 500^\circ\text{C}$ ausgegast, um adsorbiertes Wasser von der Probe und vom Probenträger zu entfernen. Dieser Vorgang wurde in der Regel über Nacht, mindestens jedoch für 6 Stunden bei jeder Probe durchgeführt. Hierbei wurde stets darauf geachtet, dass die Temperatur zum Ausgasen der Probe nicht zu hoch gewählt wurde, um die noch vorhandene Si-Oxidschicht auf der Probe nicht zu entfernen, da diese die Probe vor Kohlenstoff-Verunreinigungen schützt.

Zu Beginn der jeweiligen Messungen wurden die Proben von ihrem natürlichen Oxidfilm befreit, indem sie kurzzeitig auf etwa 1200°C erhitzt wurden (engl., ugs.: *geflashed*, Flash-Annealing, Flas-

hen). Dabei wurde darauf geachtet, dass der Druck in der Hauptkammer nicht unter $1 \cdot 10^{-8}$ mbar fällt, um zu verhindern, dass sich Kohlenstoffverbindungen auf der Probe ablagern, die auch durch erneutes Flashen nicht mehr entfernt werden können.

3.3.2 Temperaturmessung

Die Temperaturkalibration der Proben erfolgt mit einem IMPAC IGA-10 Infrarot-Pyrometer und geschieht in zwei Schritten. Zuerst wird das Pyrometer exakt senkrecht und stets im gleichen Abstand von 60 cm vor der Probe ausgerichtet. Der Abstand von 60 cm ist durch die Optik des Pyrometers festgelegt. Vor der eigentlichen Messung wird das Pyrometer auf eine Emissivität von $\epsilon = 0,85$ eingestellt, was der Emissivität von Si bei Temperaturen um den Schmelzpunkt entspricht. Dann wird solange der Strom durch die Probe erhöht, bis eine Temperatur von etwa 1200 °C erreicht ist. Der dazu nötige Strom wird notiert und später zum Flashen der Probe verwendet.

Für die eigentliche Temperaturkalibration wird für den Bereich zwischen etwa 500 °C und 750 °C der Verlauf der Emissivität von Si als linear angenommen. Es werden mit einer eingestellten Emissivität von $\epsilon = 0,5$ Werte aufgenommen und in einer von B. GERFEN in Zusammenarbeit mit R. HILD erstellten Umrechnung zu den realen Temperaturen umgerechnet [201]. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Verlauf der Emissivität im relevanten Temperaturbereich zwischen 500 °C und 750 °C zurecht als linear angenommen wurde. Hin zu tiefen Temperaturen, wie sie beim Wachstum von Bi₂Se₃ nötig sind, wird die Emissivität entsprechend der Literatur [202] direkt am Pyrometer wie benötigt eingestellt.

Um Fehler in der Temperaturmessung soweit es geht zu minimieren, wurde das verwendete Pyrometer an einem geeichten schwarzen Strahler kalibriert. Auch der Einfluss der verwendeten Fenster auf die Temperaturmessung wurde an diesem Aufbau kontrolliert. Der Temperaturgradient auf der Probe beträgt etwa $\pm 20^\circ\text{C}$.

3.3.3 Das SPA-LEED

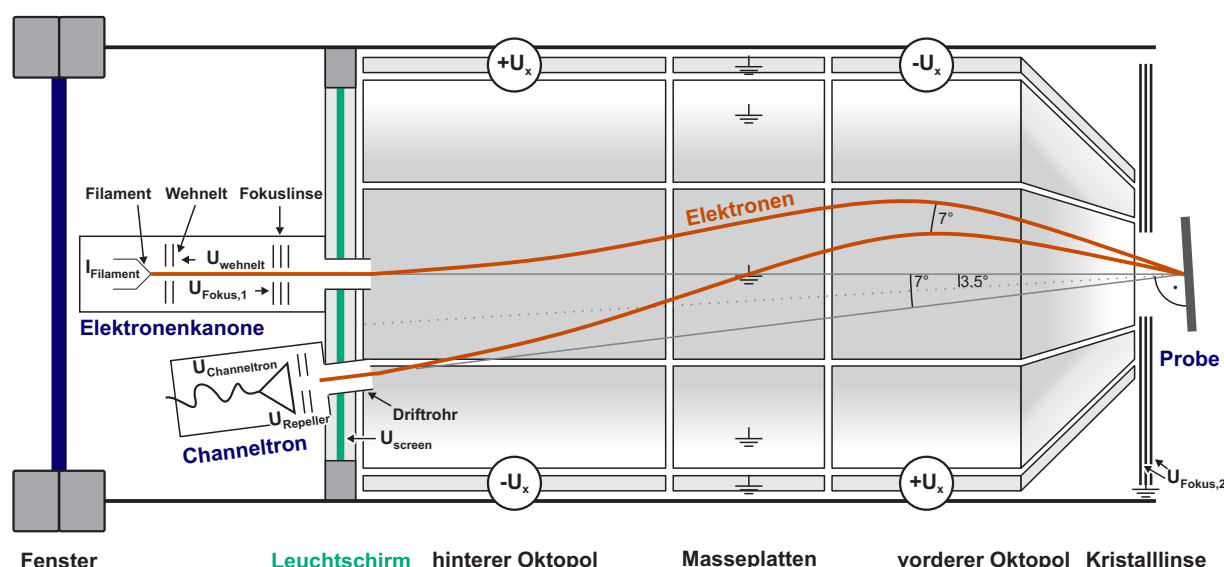


Abbildung 3.4: Skizze des verwendeten SPA-LEEDs der Firma LEYBOLD. In Rot ist der Elektronenpfad von der Kanone bis zum Channeltron dargestellt. Die Ablenkung der Elektronen geschieht über elektrostatische Felder, erzeugt von zwei Ablenkeinheiten, bestehend aus je acht Metallplatten, die von acht auf Masse liegenden Platten getrennt sind. Die Polarität der Ablenkspannung ist an beiden Ablenkeinheiten jeweils in umgekehrter Polarität angelegt. Bauartbedingt liegt zwischen der Elektronenkanone und dem Detektor ein Winkel von 7° . Dieser Winkel zwischen dem einfallenden und ausfallenden Elektronenstrahl bleibt konstant.

LEED bietet, wie in Kap. 1.2 bereits erwähnt, viele Vorzüge für die Untersuchung von Oberflächen. Ein konventionelles LEED-Instrument ist jedoch bedingt durch die Darstellung des Beugungsbildes auf einem Leuchtschirm besonders in der Dynamik der Messung stark begrenzt. Abhilfe schafft das Spot Profile Analysis LEED (SPA-LEED). Im Gegensatz zum konventionellen LEED wird das Beugungsbild hier nicht durch einen Leuchtschirm dargestellt, sondern durch Detektion mittels eines Elektronendetektors - eines Channeltrons.

Um die Aufnahme eines gesamten Beugungsbildes zu erreichen, müsste das Channeltron die Ebene des Leuchtschirms abrastern. Im SPA-LEED geschieht das jedoch nicht durch ein mechanisches Verschieben des Detektors, sondern durch eine Ablenkung des Elektronenstrahls, sodass dieser unter verschiedenen Winkeln auf die Probe trifft und so der reziproke Raum abgerastert werden kann. Die Ablenkung geschieht über zwei elektrostatische Ablenkeinheiten, bestehend aus je acht Ablenkplatten, so genannten Oktopolen. Die Ablenkplatten des vorderen Oktopols sind dabei angewinkelt und münden, wie in Abb. 3.4 zu sehen, vor einer elektronenoptischen Linse. Durch Variation der Ablenkspannungen wird so der reziproke Raum abgescannnt, wobei die dazu verwendeten Ablenkspannungen im Bereich von ± 150 V liegen. Beim Scannen bleibt der Winkel $\vartheta = 7^\circ$ zwischen dem einfallenden und dem ausfallenden Elektronenstrahl stets konstant. Die verwendete Elektronenenergie liegt vergleichbar zum konventionellen LEED zwischen 0 eV und 500 eV. Entwickelt wurde diese Technik an der UNIVERSITÄT HANNOVER in der Arbeitsgruppe von Prof. HENZLER [203, 204]. Das hier verwendete SPA-LEED ist jedoch ein kommerzielles Gerät der Firma LEYBOLD. Die Elektronenkanone verwendet ein Wolfram-Filament, das üblicherweise bei 2,2 A betrieben wurde. Zur Fokussierung des Elektronenstrahls ist die Elektronenkanone ebenfalls mit einer elektronenoptischen Linse ausgestattet. Nach der Optimierung aller Linsen- und Gegenfeldspannungen kann mit dem Instrument eine Auflösung deutlich unterhalb von 0.5 %SBZ erreicht werden. Dabei beträgt der Dynamikumfang hier etwa 10^6 , wodurch eine genaue Analyse von Reflex-Profilen ermöglicht wird.

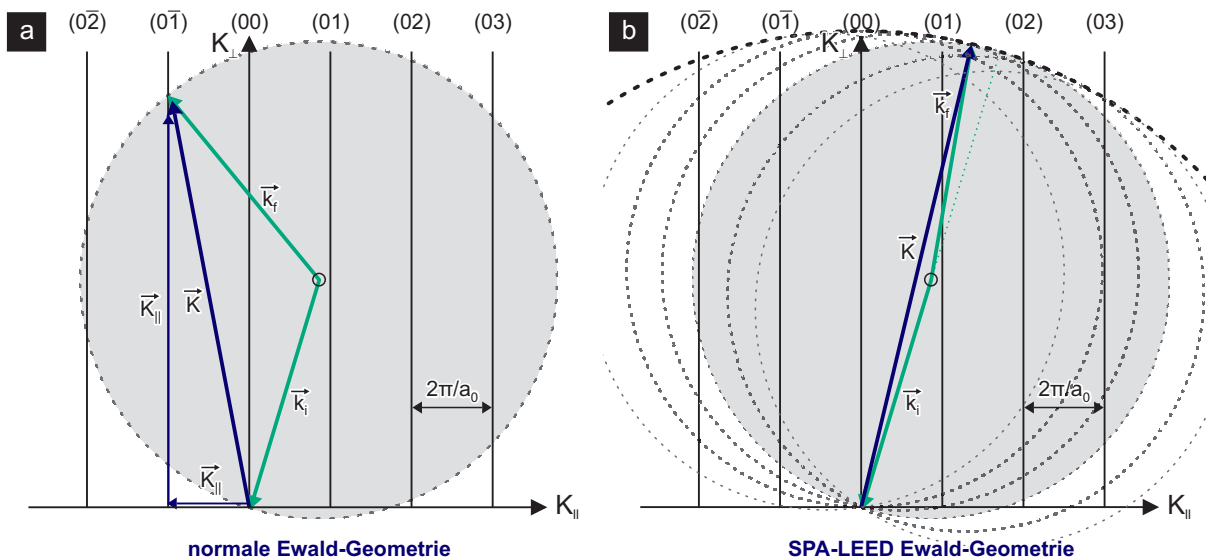


Abbildung 3.5: a) Ewald-Konstruktion bei einem konventionellen LEED-Instrument. Vgl. Abb. 1.10. b) Im Fall des SPA-LEED ist der Winkel zwischen einfallendem und ausfallendem Elektronenstrahl konstant. Der Scannbereich ergibt sich durch Abrollen der Ewald-Kugel um den Ursprung des reziproken Raums.

Bedingt durch den konstanten Winkel von $\vartheta = 7^\circ$ zwischen dem ein- und dem ausfallendem Elektronenstrahl, ergibt sich, im Vergleich zum konventionellen LEED, eine leicht geänderte Geometrie

bei der Abbildung des reziproken Raums. Abb. 3.5a) greift die bereits in Abb. 1.10b) skizzierte Ewald-Konstruktion auf. In einem konventionellen LEED-Instrument liegen die aufgenommenen Beugungsreflexe auf den Schnittpunkten der Ewald-Kugel mit dem reziproken Gitter. Nun ist beim SPA-LEED der Impulsübertrag $\vec{K} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ immer $|\vec{K}| = 2 \cdot |\vec{k}_i| \cdot \cos(\vartheta)$. Dies führt dazu, dass der Scanbereich auf einer Kugel mit dem doppelten Radius der Ewald-Kugel liegt. Mit der Näherung, dass $K = 2 \cdot k$ ist, entspricht das einem Abrollen der Ewald-Kugel um den Ursprung des reziproken Raums. Der resultierende Scannbereich ist in Abb. 3.5b) mit der fett gestrichelten schwarzen Linie skizziert.

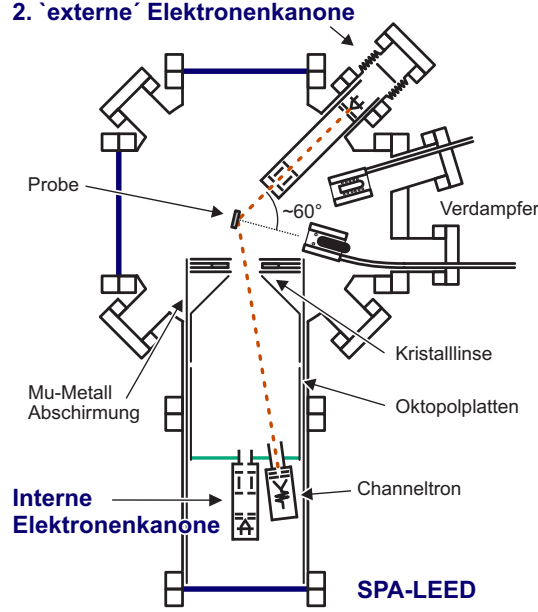


Abbildung 3.6: Skizze der UHV-Hauptkammer bei Benutzung der zweiten, 'externen' Elektronenkanone. Die sich in der Mitte der Kammer befindliche Probe kann so positioniert werden, dass der Elektronenstrahl der zweiten Elektronenkanone etwa unter einem Winkel von $\vartheta = 60^\circ$ zum Lot der Probe einfällt. Es können so Beugungsexperimente während der Präparation der Probe durchgeführt werden. Abbildung übernommen aus der eigenen Publikation [205].

Der Winkel α , unter dem die Elektronen der Energie E als Funktion der Ablenkspannung U auf die Probe treffen (Einschlusswinkel des Elektronenstrahls mit der Probe), lässt sich bei einer Parallelstellung von Probe und Linse allgemein approximieren durch:

$$\sin(\alpha) = a \left(\frac{U}{E} \right) + b \left(\frac{U}{E} \right)^2 + \left(O \left(\frac{U}{E} \right) \right)^3. \quad (3.1)$$

Mit $k_{||} = 2k_i \sin(\alpha)$ und $E = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_e}$ ergibt sich aus der ersten Näherung $\sin(\alpha) \approx \left(\frac{U}{E} \right)$:

$$k_{||} = s \frac{U}{\sqrt{E}}. \quad (3.2)$$

Der Parameter s wird Sensitivity genannt und ist für verschiedene Oberflächen im SPA-LEED-Messprogramm entsprechend einzugeben, um korrekte Skalenwerte zu erhalten.

Jedoch ist die Scangeometrie nicht nur durch die Kugeloberfläche verzerrt, sondern auch durch Streufelder und Linsenfehler werden die Reflexe, besonders zu höheren Werten von $k_{||}$ hin, d. h. bei höherer Ablenkung, teils stark verzerrt. Ursachen und Korrekturen hierzu finden sich in Kap. 1.2.5.

3.3.4 Geometrie mit zweiter Elektronenkanone

Zur Durchführung von Beugungsexperimenten während des Schichtwachstums ist es nötig, eine andere Messgeometrie zu verwenden, da in der bisherigen Geometrie mit nahezu senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls die Probe nicht bedampft werden kann. Hierzu wird die Probe in die Mitte der Hauptkammer gefahren, sodass es, wie in Abb. 3.6 skizziert, möglich ist, einen Elektronenstrahl, ausgehend von einer zweiten, 'externen', Elektronenkanone, auf die Probe zu lenken und im SPA-LEED zu detektieren.

Der Einfallswinkel des Elektronenstrahls zum Lot der Probe beträgt, je nach Bedingung, etwa $\vartheta = 60^\circ$. Für eine genaue Bestimmung des Einfallswinkels des Elektronenstrahls können verschiedene Experimente, wie in der eigenen Publikation [205] gezeigt, durchgeführt werden. Die Kenntnis des Einfallswinkels ist essentiell notwendig, da dieser zur Bestimmung der Beugungsbedingungen (siehe Gl. 1.12), und damit der korrekten Skalierung aller Daten, nötig ist.

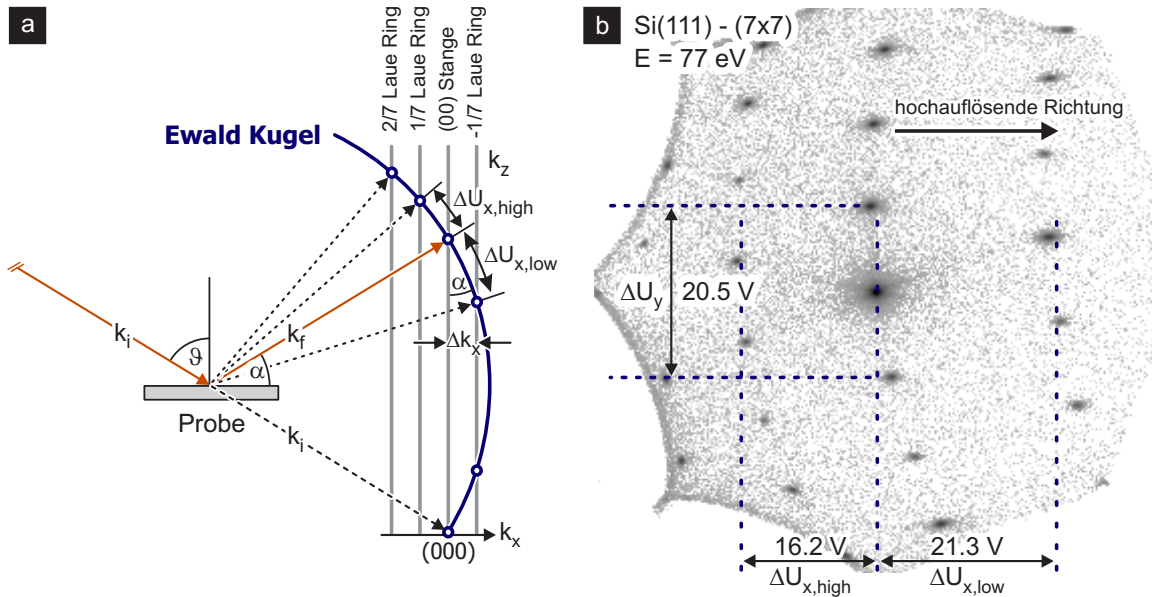


Abbildung 3.7: a) Skizze der Lage der Ewald-Kugel im reziproken Raum für schrägen Elektroneneinfall. b) Beispielhaft ein Beugungsbild der (7×7) -rekonstruierten Si(111)-Oberfläche. Eingezeichnet sind die Ablenkspannungsunterschiede ΔU_i für die x- und y-Richtung. Abbildung übernommen aus der eigenen Publikation [205].

Durch die Verkipfung der Probe ist es nun möglich, während der Präparation der Probe SPA-LEED-Messungen durchzuführen. Die Geometrie des Aufbaus führt dazu, dass die Probe nun senkrecht zu den Verdampfern orientiert ist. Bedingt durch den schrägen Einfall der Elektronen weisen die in dieser Messgeometrie erhaltenen Beugungsbilder, im Vergleich zu Messungen mit der internen Elektronenkanone, eine Asymmetrie auf. Während die Beugungsbilder beispielsweise in k_y -Richtung weiterhin (von der intrinsischen Verzerrung durch die Elektronenoptik abgesehen) einen konstanten Abstand der Si(111)- (7×7) 1/7-Reflexe zeigen, variiert ihr Abstand, bedingt durch den streifenden Einfall, in k_x -Richtung stark. Ein Beispiel für ein, mit der zweiten Elektronenkanone aufgenommenes, Beugungsbild zeigt Abb. 3.7b). Die Ursache dieser Asymmetrie ist auch sehr gut in der Lage der

Ewald-Kugel im reziproken Raum zu erkennen, wie in Abb. 3.7a) skizziert. Da Beugungsreflexe in den Schnittpunkten der Ewald-Kugel mit den reziproken Gitterstangen auftreten, ergibt sich relativ zum (00)-Reflex in die eine Richtung eine Zunahme der Abstände und in die andere Richtung eine Abnahme. Diese Asymmetrie kann u. a. auch genutzt werden, um den Einfallswinkel der Elektronen zu bestimmen [205]:

$$\sin(\vartheta) \approx \frac{\Delta k_x / \Delta U_x}{\Delta k_y / \Delta U_y} \quad (3.3)$$

Im Fall von Abb. 3.7b) erhält man einen Einfallswinkel von $\vartheta = 61.7^\circ$.

Die Verzerrung des Beugungsbildes hat jedoch auch einen anderen positiven Effekt: Da in k_x -Richtung nur der Abstand der Reflexe zueinander zunimmt, jedoch ihre instrumentelle Verbreiterung nicht, kann in dieser Richtung im Vergleich zur internen Geometrie eine höhere laterale Auflösung erreicht werden. Diese Asymmetrie ist bei der quantitativen Auswertung von SPA-LEED-Messungen, die in dieser Geometrie entstanden sind, unbedingt zu berücksichtigen.

3.4 Rastertunnelmikroskopie - Brookhaven National Lab

Alle in dieser Arbeit gezeigten STM-Messungen und die daraus resultierenden Ergebnisse sind am BROOKHAVEN NATIONAL LAB, in New York, entstanden. In der Gruppe von P. SUTTER wurde hierfür ein extrem temperaturstabilisiertes Tieftemperatur Rastertunnelmikroskop (engl.: low temperature STM, LT-STM) der Firma CREATEC verwendet. Die Piezzo-Scannereinheit des STMs befindet sich in einem doppelten Badkryostat. Das Innere wird mit flüssigem Helium (LHe) auf etwa 5 K herunter gekühlt, wobei in der äußeren Ummantelung flüssiger Stickstoff (LN₂) als thermische Isolation dient.

Die UHV-Apparatur besteht neben dem LT-STM auch aus einer Präparationskammer. In dieser befindet sich eine Probengarage, Verdampfer und ein LEED-Instrument der Firma SPECS. Der benutzte Manipulator ist ein 4-Achsen Manipulator und lässt neben der x,y,z -Positionierung auch eine Rotation der Probe zu. Zur Präparation der Proben steht ein Verdampfer-Port zur Verfügung, der ein Schleusen der Verdampfer ermöglicht, ohne das Vakuum zu brechen. Hier wurde ein thermischer Bi-Verdampfer verwendet. Die weitere Präparation bzw. Manipulation der Probe geschah mit dem in Kap. 3.2 gezeigten Mini-Verdampfer. Ist die zu untersuchende Probe im STM, so kann der Mini-Verdampfer im Manipulator an das Schild des Kryostaten herangefahren und über eine sehr kleine, eigens dafür vorhandene, Öffnung im Schild direkt Material auf der Probe abgeschieden werden, ohne diese aus dem STM nehmen zu müssen. Hierzu können beide Schilde um wenige Millimeter angehoben werden, sodass sich unter einem Winkel von 12° die Probe im STM bedampfen lässt. Diese Öffnungen sind in Abb. 3.8 rot gekennzeichnet. Bei diesem Vorgang steigt die Temperatur der Probe um maximal 15 K. Die gesamte entsprechende Geometrie ist in Abb. 3.8 gezeigt. Zum schnellen Proben- und Miniverdampferwechsel steht eine Schleusenkammer zur Verfügung. Diese wird mittels einer zweistufigen Drehschieberpumpe und einer 6“ Turbomolekularpumpe der Firma PFEIFFER auf einen Druck von geringer als $5 \cdot 10^{-8}$ mbar herunter gepumpt. Um möglichst geringe Störeinflüsse auf das STM zu haben, ist die gesamte Anlage aktiv schwingungsgedämpft. Hierbei spielen die aktiv piezoelektrisch dämpfenden Füße STACIS 2100/3000 von TMC eine wesentliche Rolle. Als Netzteil für den Bi-Verdampfer wird ein FUG NTN 175-35 Netzteil verwendet, welches im Bereich von < 1 mA stromstabil ist. Das Heizen der Probe geschieht mit einem Digitalnetzteil SM 7020-D der Firma DELTA ELEKTRONIKA.

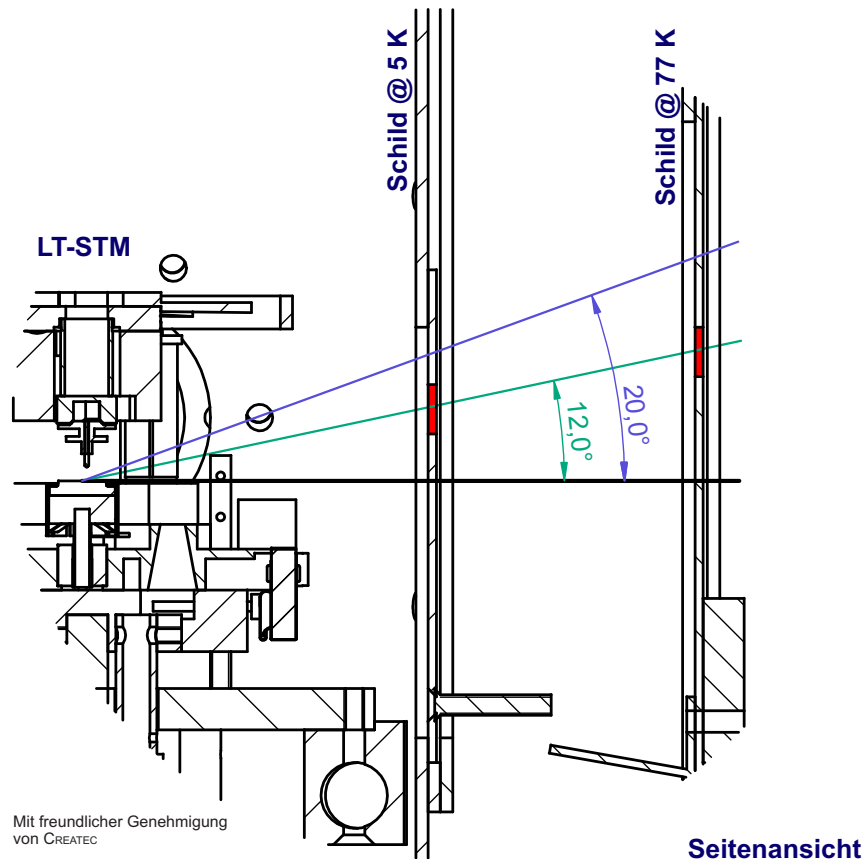


Abbildung 3.8: Schematische Seitenansicht des CREATEC LT-STMs. Skizziert sind neben der eigentlichen Scannereinheit auch die beiden Kryostatenschilde, der innere bei $T = 5\text{ K}$, der äußere bei $T = 77\text{ K}$. In rot gekennzeichnet: die beiden je etwa 3 mm großen Öffnungen, die es ermöglichen Material auf die Probe im STM aufzubringen.

Eine Besonderheit an dieser Anlage ist jedoch explizit zu erwähnen: Die Signalverarbeitung geschieht mit dem OPEN SOURCE SPM CONTROLLER MK2-A810¹, der die Signalranger DSP Karte der Firma SOFTDB verwendet. Diese wird rechnerseitig von der Opensource Software GXSM² gesteuert, die federführend von P. ZAHL und TH. WAGNER entwickelt wurde [206, 207]. Die Software erlaubt in Kombination mit dem extrem driftarmen STM das Durchführen komplexester Experimente, Spektroskopie und Mappings auch über Tage hinweg ohne feststellbaren Drift.

3.5 Magnetotransport - Universität Hannover

Die folgende Beschreibung des Messaufbaus und der Probengeometrie sind angelehnt an Kap. 3 aus [86] und können dort im Detail nachgelesen werden.

Messungen zum Magnetotransport an dünnen Bismuth-Schichten wurden in Kooperation mit und an der UNIVERSITÄT HANNOVER (siehe Kap. 8) durchgeführt. Zur experimentellen Realisierung dieser Messungen wurde der in Abb. 3.9 skizzierte Aufbau verwendet. Alle Experimente wurden ebenfalls im UHV mit einem Basisdruck unterhalb $1 \cdot 10^{-10}$ mbar durchgeführt. Die Kammer verfügt über keine Schleuse, sodass ein Probenwechsel nicht ohne Ausheizen der Kammer möglich ist. Der Dreiaachsenmanipulator kann mit flüssigem Stickstoff oder flüssigem Helium auf 77 K bzw. 4 K herunter gekühlt werden. Mittels dieses Manipulators ist es möglich, die sich auf dem später erläuterten

¹Weitere Details zum Controller sind auf der Vertreiber-Seite der Firma VENTIOTEC von TH. WAGNER und M. DOLEGA zu finden: <http://www.ventiotec.de/> (Feb. 2015)

²Siehe für Details zur GXSM-Software den Link <http://gxsm.sourceforge.net/> (Feb. 2015)

Probenhalter befindliche Probe über den z-Hub innerhalb der Kammer zu verfahren. Weiterhin können die Rotation φ der Probe sowie ihre x,y -Position innerhalb der Kammer eingestellt werden. In Abb. 3.9 sind die drei wichtigen Ebenen der Apparatur zu erkennen. Die äußere Magnetebene dient zur Durchführung der eigentlichen Magnetotransport-Messungen. Hierzu kann der 4 Tesla Magnet (Spectomag SM 4000 der Firma OXFORD) horizontal verschoben werden. Der Magnet erzeugt, wie skizziert, bei positivem Magnetfeld ein Feld, das senkrecht auf die Probenoberfläche (bei $\varphi = 0^\circ$) zeigt. Durch das Loch in ihm kann die sich noch im UHV befindliche Probe ins Innere des Magneten und somit in ein möglichst homogenes Magnetfeld gebracht werden.

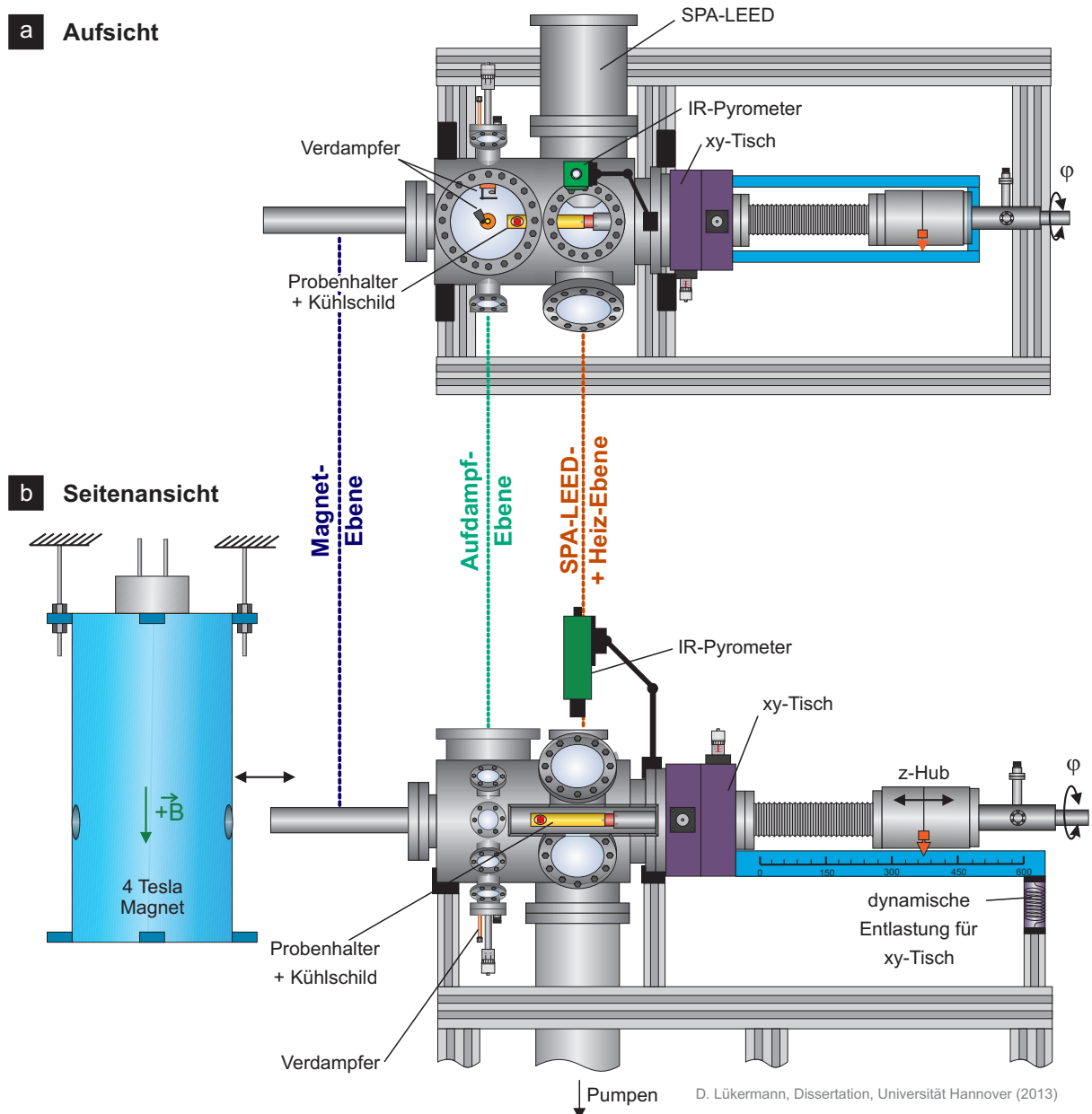


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der in Hannover aufgebauten Messapparatur zur Messung von Magnetotransport. a) Aufsicht und b) Seitenansicht. Gesondert gekennzeichnet sind die Ebenen zur Magnetotransport-Messung, zur Probenpräparation und zur SPA-LEED-Messung. Der Magnet kann horizontal verschoben werden. Abbildung übernommen aus [86].

In der Aufdampfebene kann die Probe mit verschiedensten Materialien bedampft und so präpariert werden. Neben der Magnetotransport-Messung können an dieser UHV-Kammer zudem noch SPA-LEED-Messungen durchgeführt werden. In der SPA-LEED-Ebene kann die Probe mit einem OMICRON SPA-LEED untersucht werden. Ein IMPAC-IGA140 Pyrometer wird für die Temperaturkalibration genutzt. Durch die Verwendung eines Probenhalters mit großer Wärmeleitfähigkeit, kann die Probe bei der Präparation und bei den Messungen nicht nur geheizt, sondern auch mit flüssigem Stickstoff oder Helium gekühlt werden. Weitere Details zum verwendeten Probenhalter finden sich in [86]. Bei der Kühlung wird die Probentemperatur mittels einer Thermodiode gemessen. Während der durchgeführten Messungen lag die Temperatur bei $T = 4\text{ K}$.

3.5.1 Probengeometrie und Messaufbau

Zur Realisierung der Magnetotransport-Messungen wurde die *van der Pauw*-Methode genutzt [208]. Mit ihr lässt sich der Widerstand von leitenden Schichten unabhängig von deren Form bestimmen. Die Messkontakte müssen jedoch hierfür punktförmig am Rand der Probe vorliegen. Mit der Annahme, dass es sich bei dem untersuchten Film um eine geschlossene, defektfreie Fläche handelt, hat VAN DER PAUW zeigen können, dass sich der Schichtwiderstand anhand von kommutierten Vierpunkt Widerstands-Messungen berechnen lässt. Befinden sich vier Messpunkte A, B, C, D in Reihe entlang des Randes einer Probe, so gilt für deren Schichtwiderstand ρ_s :

$$\rho_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{R_{AC,CD} + R_{BC,DA}}{2} \cdot f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right). \quad (3.4)$$

Hierbei ist f eine Funktion, welche die Symmetrie der Messanordnung beschreibt und Werte zwischen 0 (total asymmetrisch) und 1 (total symmetrisch) annehmen kann [208]. Um die von VAN DER PAUW vorgeschlagene Symmetrie anwenden zu können, werden quadratische Proben der Fläche $15\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ verwendet. Zur Kontaktierung der Probe werden gemäß Abb. 3.10 acht extrem temperaturstabile Titandisilizid (TiSi_2) Kontakte ($A-H$, grau) aufgebracht. Dies geschieht durch Aufdampfen von Titan bei $T = 700^\circ\text{C}$ unter Verwendung einer Maske. Vor der Deposition von Titan werden die Proben in Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad vorgereinigt. Es folgt ein Ätzprozess, in dem mit Hilfe von 1% HF-Säure innerhalb von 40s das native Oxid von der Probe entfernt wird. Um die Probe vor weiteren Verunreinigungen zu schützen und diese zu passivieren, folgt eine gezielte Oxidation in 30 % Wasserstoffperoxid für 40s. Nach dem Prozessieren der Titandioxid Kontakte wird die Probe im UHV für etwa 12 Stunden auf 500°C geheizt, was ein Verdampfen von flüchtigen Verunreinigungen zur Folge hat. Vor der eigentlichen Messung wird schließlich durch mehrfaches Flashen der Probe bis zu 1100°C die Oxidschicht entfernt.

Die Aufnahme der Messdaten erfolgt über eine nicht-kommerzielle Software, die in der Gruppe von C. TEGENKAMP in LABVIEW geschrieben wurde. Als Stromquelle dient ein KEITHLEY 2400 Sourcemeter. Zur Spannungsmessung ist ein HEWLET PACKARD HP3458A Multimeter vorhanden. Der in Abb. 3.10 skizzierte Aufbau ermöglicht eine Vierpunkt-Messung der Leitfähigkeit und des Hallwiderstandes. Durch die skizzierte Anordnung der Kontakte ist es möglich, die Flussrichtung des eingepprägten Stroms (in Abb. blau gekennzeichnet) zu ändern. Dieser kann sowohl entlang der y- als auch entlang der x-Richtung eingepprägt werden. So kann durch die Wahl von jeweils senkrecht zur Stromflussrichtung liegenden Kontakten die Hallspannung und der Leitwert in verschiedenen Richtungen auf der Probe gemessen werden. Dies macht besonders bei stark vicinalen oder stark asymmetrischen Oberflächen Sinn. So lässt sich der Längswiderstand $R_{\text{längs}}$ berechnen aus:

$$R_{\text{längs}} = \frac{I}{U_{\text{längs}}}. \quad (3.5)$$

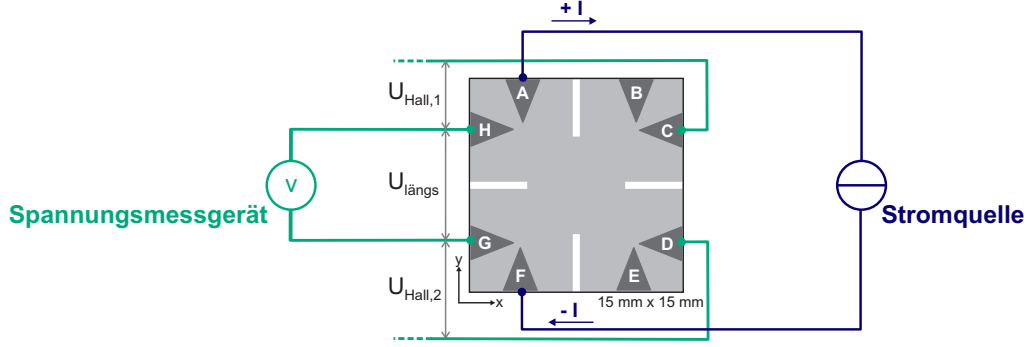


Abbildung 3.10: Messaufbau für eine Vierpunkt-Messung. Über die Kontakte A und F wird ein Strom I eingeprägt. Mittels der Kontaktpaare H,C bzw. G,D kann die Hallspannung U_{Hall} , und über das Paar H,G die Längsspannung $U_{\text{längs}}$ gemessen werden. Abbildung angelehnt an Abb. 3.7 aus [86].

Unter Kenntnis der vorliegenden Probengeometrie und damit der Abstände zwischen den Kontakten $r_{X,Y}$ ergibt sich die elektrische Leitfähigkeit der Probe mit dem Wert der messbaren Spannung zwischen zwei Kontakten X und Y

$$U_{XY} = \varphi_X - \varphi_Y = \rho_s \frac{I}{2\pi} \left(\ln \left(\frac{r_{X,-}}{r_{X,+}} \right) - \ln \left(\frac{r_{Y,-}}{r_{Y,+}} \right) \right), \quad (3.6)$$

wobei $\varphi_{X,Y}$ das Potential an den Kontakten und ρ_s gem. Gl. 3.4 der Schichtwiderstand ist, zu:

$$\begin{aligned} \sigma = \frac{1}{\rho_s} &= -\frac{I}{2\pi U_{\text{längs}}} \left(\ln \left(\frac{9.3 \text{ mm}}{12.7 \text{ mm}} \right) - \ln \left(\frac{12.7 \text{ mm}}{9.3 \text{ mm}} \right) \right) \\ &\approx 2.7 \cdot \frac{\ln(2)}{\pi} \frac{I}{U_{\text{längs}}}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Bei Betrachtung der in Abb. 3.10 skizzierten Messanordnung fällt jedoch auf, dass bei der Messung der Hallspannungen $U_{\text{Hall},x}$ durch eine Asymmetrie ein gewisser Fehler eingebracht wird. Bei der Messung der Hallspannung zwischen Kontakt H und C , wobei der Strom von A nach F eingeprägt ist, liegt der Stromfluss nicht symmetrisch zwischen beiden Kontakten. Folglich wird bei der Messung des Hallwiderstandes ein zusätzlicher Widerstand gemessen, der durch den konstanten Schichtwiderstand und den Spannungsabfall zwischen den Kontakten gegeben ist.

Eine Methode zur Beseitigung dieses Fehlers ist die Verwendung aller acht Kontakte zur Messung des Längs- und des Hallwiderstandes, genannt: *Stromsymmetrisierte Achtpunkt-Messung*. Der hierfür verwendete Aufbau ist in Abb. 3.11 skizziert. Neben dem in Abb. 3.10 dargestellten Messaufbau zur Vierpunkt-Messung wird nun eine weitere Stromquelle (hier rot gekennzeichnet) verwendet, die einen variablen Strom I_{var} über das zuvor noch freie Kontaktpaar B,E einprägt. Dieser Strom wird so eingestellt, dass beide Querspannungen $U_{\text{Hall},1}$ und $U_{\text{Hall},2}$ minimal sind, was bedeutet, dass jeweils die beiden gegenüberliegenden Kontaktpaare H,C und G,D auf dem gleichem Potential liegen. Folglich fließt der Strom nun ausschließlich vertikal entlang der Probe und Querkomponenten des Stroms sind minimiert. Es folgt für den Leitwert G :

$$G = \frac{I_{\text{fix}} + I_{\text{var}}}{\frac{1}{2} (U_{\text{längs},1} + U_{\text{längs},2})}. \quad (3.8)$$

Durch Kommutieren der Probenkontakte kann auch diese Messung erneut für beide Probenrichtungen x und y durchgeführt werden. Nach [86] bewirkt die Stromsymmetrisierung im Vergleich zur Vierpunkt-Messung eine Abweichung um einen Faktor 2 bis 2,5 nach oben. Dies liegt gut im Rahmen der durch die van der Pauw-Geometrie erhaltenen Werte (vgl. hierzu Gl. 3.4).

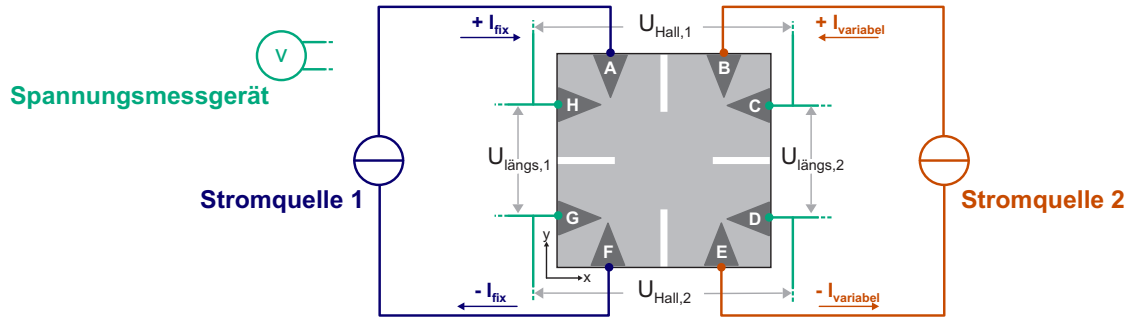


Abbildung 3.11: Schematischer Messaufbau zur Stromsymmetrisierten Messung. Im Vergleich zur vorherigen Vierpunkt-Messung wird hier über das zuvor freie Kontaktpaar B,E ein variabler Strom I_{var} eingeprägt. Abbildung angelehnt an Abb. 3.8 aus [86].

3.6 Röntgenspektroskopie

Die in dieser Arbeit beschriebenen Röntgenspektroskopie-Messungen (engl.: X-Ray diffraction, XRD) wurden mit dem Gerät X'PERT PRO der Firma PANALYTICAL durchgeführt. Die Apparatur verwendet eine Kupferanode, welche die charakteristischen Linien bei $K_{\alpha_1} = 1,541 \text{ \AA}$, $K_{\alpha_2} = 1,544 \text{ \AA}$ und $K_{\beta} = 1,392 \text{ \AA}$ besitzt, wobei die K_{β} -Linie durch einen Nickelfilter herausgefiltert wird. Da die K_{α_1} -Linie doppelt so intensiv wie die K_{α_2} -Linie ist, wird für diese Arbeit ein gewichtetes Mittel von $\lambda_{\text{Cu}} = 1,542 \text{ \AA}$ verwendet. Als Scangeometrie wird eine $\theta - 2\theta$ -Geometrie verwendet, was bedeutet, dass sich Quelle und Detektor jeweils mit dem Winkel θ zur Probenhorizontalen bewegen, wobei die Probe still steht. Geringe Winkel θ bedeuten in dem Fall folglich flache Einfallswinkel, also sehr geringe Impulsüberträge k_{\perp} . Die vom Hersteller angegebene Winkelgenauigkeit liegt bei $\theta = 0.0001^\circ$.

4 Wachstum und Charakterisierung von Bi_2Se_3 -Filmen auf Si(111)

Für eine mögliche zukünftige technologische Anwendung von Bi_2Se_3 -Schichten als topologischer Isolator, ist das Verständnis und die Optimierung des Wachstumsprozesses dieser Schichten essentiell. Besonders die Herstellung integrierter Schaltungen setzt das kontrollierte Wachstum von Bi_2Se_3 -Schichten voraus. ZHANG ET AL. haben gezeigt [195], dass sich sowohl die Rashba-Aufspaltung der Oberflächenzustände, als auch die Bandlücke als Funktion der Schichtdicke von 1 bis 6 QL einstellen lassen. Abbildung 4.1 zeigt ARPES-Messungen für epitaktisch gewachsene Bi_2Se_3 -Schichten auf SiC-Substraten [209]. Dargestellt sind Messungen entlang der $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ -Richtung, gemessen bei RT. Während bei einer 1 QL dicken Schicht nur ein parabolisches Band unterhalb der Fermienergie sichtbar ist, bildet sich bereits bei 2 QL ein weiteres Band aus und eine Bandlücke von etwa 0,25 eV entsteht. Diese Bandlücke zwischen beiden Oberflächenzuständen wird mit zunehmender Schichtdicke geringer. Bereits bei einer Schichtdicke von 3 QL kommt es zu einer Spin-Aufspaltung durch den Rashba-Effekt. Für weiter ansteigende Schichtdicken verschwindet die Bandlücke und es kommt zur Ausbildung des für einen 3D Topologischen Isolator bekannten Dirac-Kegels¹.

Dieser Übergang von einem 3D- zu einem 2D-Effekt ist einerseits für neuartige Anwendungsgebiete interessant, andererseits lässt sich hieraus schließen, dass erst Schichten mit Schichtdicken von mehr als sechs QL als 3D Topologischer Isolator angesehen werden können. Folglich ist es von großem Interesse Bi_2Se_3 -Filme wachsen zu können, die bei einer möglichst geringen Schichtdicke möglichst defektfrei alle Eigenschaften eines 3D Topologischen Isolators aufweisen. Obwohl es einige Studien zum epitaktischen Wachstum ultra-dünner Bi_2Se_3 -Filme gibt [177, 209–212], ist bisher nichts über den Spannungszustand während des Schichtwachstums bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nach der Optimierung der Wachstumsparameter sowie der Charakterisierung der Gitterkonstanten u. a. dieses Phänomen als Funktion der Schichtdicke und der gewählten Wachstumstemperatur untersucht.

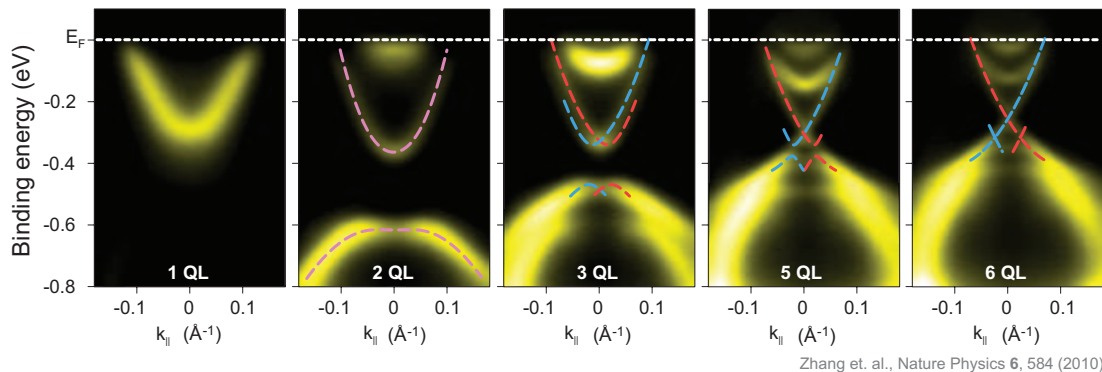


Abbildung 4.1: ARPES-Spektren von epitaktisch gewachsenen Bi_2Se_3 -Filmen unterschiedlicher Schichtdicken auf SiC-Substraten. Abbildung übernommen aus Abb. 2 aus [209].

¹Die Bezeichnung Dirac-Kegel rührt von der linearen Dispersion her, da diese für Teilchen bekannt ist, die sich mit der Dirac-Gleichung beschreiben lassen.

In der Literatur sind eine Vielzahl an verschiedenen Rezepten und Parametern zum Wachstum von Bi_2Se_3 durch MBE zu finden. HE ET AL. [211] nutzen eine Si(111)- (7×7) -Rekonstruktion als Substrat und wachsen Bi_2Se_3 bei einer Proben temperatur von $T = 150^\circ\text{C}$. Allerdings wird hierbei eine amorphe SiSe_x -Zwischenschicht erzeugt, wie das in Abb. 2 in [211] dargestellte TEM-Bild eindeutig zeigt. Zur Herstellung dünner epitaktischer Bi_2Se_3 -Filme ist diese Wachstumsmethode daher nicht geeignet.

Einen anderen Ansatz verfolgen beispielsweise BANSAL ET AL. [177], wo als Substrat eine Se-terminierte Si(111)- (1×1) -Rekonstruktion verwendet wurde, die das Auftreten einer amorphen Zwischenschicht verhindern soll. Die eigentliche Epitaxie erfolgt (auch hier) durch Kodeposition von Bi und Se. Zuerst wird eine etwa $2 - 3 \text{ QL}$ dünne Basisschicht bei etwa $T = 110^\circ\text{C}$ aufgebracht. Anschließend wird die Temperatur auf ca. $T = 220^\circ\text{C}$ erhöht. BANSAL ET AL. verwenden über die gesamte Epitaxie hinweg ein Bi:Se Flussverhältnis von etwa 1:15. Obwohl dies nicht dem stöchiometrischen Verhältnis entspricht, wird hierdurch kein zusätzliches Se in den Kristall eingebaut, da das Se nur auf einer Bi-Lage adsorbieren kann. XRD-Messungen von BANSAL ET AL. verifizieren die zu erwartende Bi_2Se_3 -Gitterkonstante. Im Gegensatz dazu wird in [213] berichtet, dass ein nachträglicher Ausheilschritt bei $T = 250^\circ\text{C}$ notwendig ist, um das zusätzliche Se zu entfernen. Allerdings wird hier Bi_2Se_3 auf einer Au(111)-Oberfläche gewachsen.

Weiterhin wurde z. B. von ZHANG ET AL. [210] und LI ET AL. [175] eine $\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion als Substrat verwendet. LI ET AL. wachsen bei einer Proben temperatur von $T = 100 \text{ K}$ und einem Flussverhältnis von Bi zu Se von 1:10, was in einer amorphen Schicht resultiert. Erst das Erhöhen der Wachstumstemperatur auf $T = 180^\circ\text{C}$ führt dazu, dass danach auf der amorphen Schicht kristallines Wachstum einsetzt. ZHANG ET AL. nutzen ein stöchiometrisches Flussverhältnis von 2:3 und wachsen bei RT auf. Erst durch nachträgliches Annealen bei $T = 120^\circ\text{C}$ entsteht eine (durch LEED-Messungen bestätigte) kristalline Schicht. STM-Aufnahmen verifizieren die vertikale Stufenhöhe von Bi_2Se_3 und zeigen das Wachstum in QL.

Zusammenfassend hat sich gezeigt, dass kein in der Literatur bekanntes Wachstumsrezept wie beschrieben das epitaktische Wachstum ermöglicht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde als optimiertes Wachstumsrezept sowohl ein erhöhtes Fluss-Verhältnis von Bi zu Se von 1:15, als auch eine höhere Wachstums-Temperatur im Bereich von $T = 230^\circ\text{C}$ verwendet.

4.1 Experimentelle Details

Die hier präsentierten Messungen wurden in Duisburg durchgeführt. Alle gezeigten SPA-LEED-Bilder wurden mit der in Abb. 3.3 skizzierten Apparatur *Quantum* gemessen. Als Si(111)-Substrat wurden Proben von einem Si(111)-Wafer mit einer Fehlneigung von weniger als $0,1^\circ$ geschnitten. Da zur Optimierung der Wachstumstemperatur u. a. Experimente bei erhöhter Proben temperatur durchgeführt wurden, wurde (wenn nicht anders angegeben) ein hoch dotierter Wafer mit einem spezifischen Widerstand von $4 \text{ m}\Omega\text{cm}$ verwendet. Alle SPA-LEED-Messungen wurden *in-situ* durchgeführt, für die AFM- und TEM-Messungen wurden die Proben aus dem Vakuum herausgenommen. Näheres zur Probenpräparation ist in Kap. 3.3.1 zu finden.

Zur Bestimmung des Bi:Se Flussverhältnisses und der aufgetragenen Schichtdicke wurden der Bi- und der Se-Verdampfer unabhängig voneinander kalibriert. Als Kalibrationspunkt für den Bi-Verdampfer wurde das Auftreten der $\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion bei einer Bi-Bedeckung von $1/3 \text{ ML}$ verwendet [214].

Analog dazu wurde die Rate des Se-Flusses durch Auftreten der Se-terminierten Si (1×1) -Rekonstruktion bei einer Bedeckung von $1/2 \text{ ML}$ bestimmt. Hierzu wurde die Probe auf eine Temperatur von $T = 570^\circ\text{C}$ gebracht und dann Se angeboten. Während des Aufdampfvorgangs wurden

mit Hilfe der in Kap. 3.3.4 vorgestellten und z. B. in Abb. 3.3 erkennbaren, zweiten Elektronenkanone unter einem Einfallswinkel von etwa $\vartheta = 60^\circ$ [205] einzelne Linienprofile eines Beugungsbildes aufgenommen. Ein solches Profil wurde alle 3 s aufgenommen, sodass man anhand des zeitlichen Verlaufs der Reflexintensitäten auf die Struktur der Oberfläche als Funktion der Zeit (und damit der Bedeckung) zurückschließen kann.

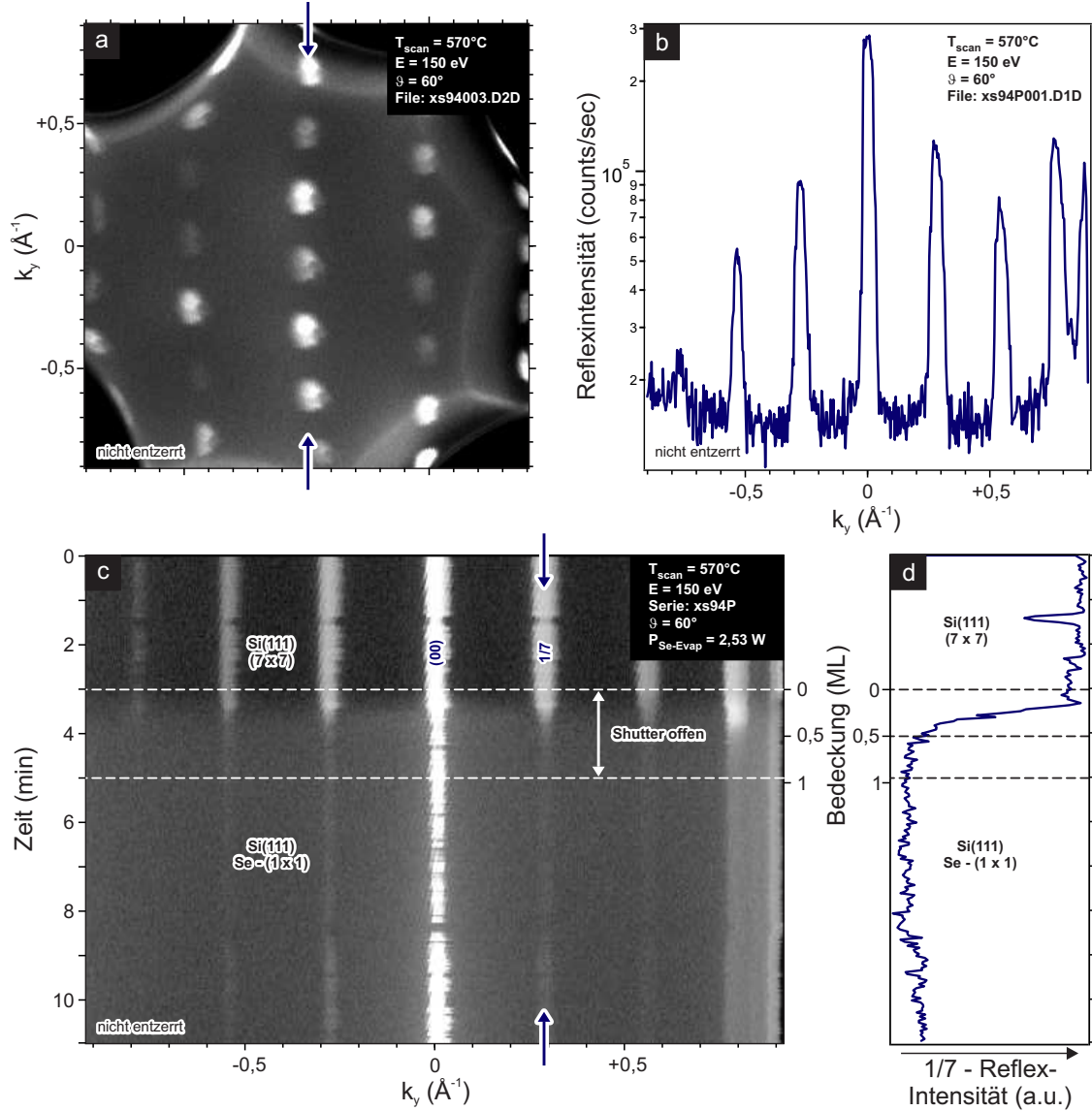


Abbildung 4.2: Beispielhafte Kalibrationsmessung des Se-Verdampfers für eine Leistung von $P = 2,53 \text{ W}$. Alle Daten wurden bei einer Proben­temperatur von $T = 570^\circ\text{C}$ mit einer Elektronenenergie von $E = 150 \text{ eV}$ aufgenommen. Da an dieser Stelle die Daten nicht zur Verifikation von Strukturgrößen dienen, wurde auf eine Entzerrungskorrektur verzichtet. a) Beugungsbild der Si(111)-(7 x 7)-Rekonstruktion, gemessen mit der zweiten Elektronenkanone. Es wurde nur die k_y -Achse korrekt skaliert, da die k_x -Richtung bedingt durch den flachen Einfallswinkel stark verzerrt ist. b) Intensitätsprofil entsprechend der in a) markierten k_y -Richtung bei $k_x = 0$. c) Zeitlicher Verlauf der Intensität des in b) dargestellten Profils. Bei einer Zeit von $t = 3 \text{ min}$ wurde der Se-Verdampfer geöffnet, bei $t = 5 \text{ min}$ wieder geschlossen. Anhand des in d) dargestellten Intensitätsverlaufs eines 1/7-Reflexes kann auf die Bedeckung zurückschlossen werden.

Abbildung 4.2 stellt die dazu durchgeführte Messung dar. Alle Messungen wurden mit einer Elektronenenergie von $E = 150 \text{ eV}$ bei einer Proben­temperatur von $T = 570^\circ\text{C}$ aufgenommen. In Abb. 4.2a) ist das Beugungsbild der Si(111)-(7 x 7)-Rekonstruktion gezeigt. Um die Probe zu heizen,

muss an dieser eine Spannung anliegen. Diese Spannung führt zur Defokussierung des Elektronenstrahls und zu einer erkennbaren Verbreiterung der Reflexintensitäten. Entgegen der gewohnten Symmetrie ist dieses Bild in k_x -Richtung verzerrt, da es sich um eine Messung mit der zweiten Elektronenkanone handelt (vgl. Kap. 3.3.4). So wurde hier nur die k_y -Achse korrekt skaliert. Entlang der in der Abbildung mit blauen Pfeilen markierten Richtung wurden 250 Linienprofile aufgenommen. Beispielhaft ist das erste dieser Profile in Abb. 4.2b) dargestellt. Alle diese Profile wurden nun aneinander gereiht und der in Abb. 4.2c) dargestellte *Timeplot* generiert. Das *Zittern* der Reflexe ist hier auf ein Erdungsproblem der Kanone zurückzuführen, was leider zum Zeitpunkt der Messung noch nicht behoben war. Anfangs sind alle $1/7$ -Reflexe der Si(111)- (7×7) -Rekonstruktion zu erkennen. Nach einer Zeit von 3 min wurde der Se-Verdampfer geöffnet und es ist deutlich zu sehen, dass die Reflexintensität der $1/7$ -Reflexe abnimmt - es kommt zur Ausbildung der Se-terminierten (1×1) -Rekonstruktion. Nach 5 min wurde der Shutter des Se-Verdampfers wieder geschlossen, die Temperatur der Probe jedoch auf $T = 570^\circ\text{C}$ gehalten. Durch die hohe Temperatur kommt es eventuell bereits zur Desorption des aufgebracht Se, was ein leichtes Rückkehren der $1/7$ -Reflex-Intensitäten erklärt. Der zeitliche Verlauf der Intensität des ebenfalls mit Pfeilen markierten $1/7$ -Reflexes ist in Abb. 4.2d) gezeigt. Unmittelbar nach dem Öffnen des Verdampfers fällt die Intensität sehr schnell auf ein Minimum ab. Nach etwa einer Minute nach Öffnen des Verdampfers ist die Reflexintensität minimal, was bedeutet, dass sich die (1×1) -Rekonstruktion ausgebildet hat und folglich eine Bedeckung von $1/2\text{ML}$ Se auf der Oberfläche vorliegt.

Analog dazu wurden weitere Messungen bei den Verdampferleistungen $P = 2,78\text{ W}$, $P = 3\text{ W}$ und $P = 3,5\text{ W}$ durchgeführt. Durch Extrapolation der Daten wurde bei einer Leistung des Se-Verdampfers von $P_{\text{Se}} = 2,78\text{ W}$ und einer Leistung des Bi-Verdampfers von $P_{\text{Bi}} = 18\text{ W}$ ein Flussverhältnis von Bi zu Se von 1:10 eingestellt. Die daraus resultierende Wachstumsgeschwindigkeit der Bi_2Se_3 -Filme ist Kap. 4.2 zu entnehmen.

Zur Optimierung der Wachstumsparameter ist es wichtig eine genaue Temperaturmessung durchzuführen. Aufgrund des Messaufbaus ist es nicht möglich, die Probe mit einem Thermo-Element zu versehen und so ihre Temperatur zu bestimmen. Stattdessen wird, wie in Kap. 3.3.2 beschrieben, ein Infrarot-Pyrometer der Firma IMPAC verwendet. Mit diesem Pyrometer ist es jedoch nur möglich Temperaturen im Bereich von $T = 200^\circ\text{C} - 1300^\circ\text{C}$ genau zu bestimmen. Die nötigen Heizleistungen der Probe für Temperaturen von $T = 100^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$ wurden durch Extrapolation der Daten für höhere Temperaturen bestimmt.

4.2 Optimierung und Einfluss der Wachstumsparameter

Vor der eigentlichen Optimierung der Wachstumsparameter wurden verschiedene, in der Literatur bekannte, Rezepte getestet und das generelle Verfahren zum epitaktischen Wachstum von Bi_2Se_3 etabliert. Es fällt auf, dass viele der angegebenen Wachstumstemperaturen nicht zu einem epitaktischen Wachstum von Bi_2Se_3 führten, da diese zu hoch angegeben waren. Es stellte sich heraus, dass das Wachstum von Bi_2Se_3 auf einer $\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion bei einer Wachstumstemperatur von $T = 250^\circ\text{C}$ die besten Ergebnisse liefert. Bei der Verwendung von höheren Temperaturen reißt der Film auf und wird zerstört. Bei geringeren Temperaturen zeigt der Film eine erhöhte Rauigkeit und es kommt vermehrt zur Bildung von Inseln. Die folgenden Ergebnisse sind in [215] veröffentlicht.

4.2.1 Wachstum von Bi_2Se_3 auf einer $\text{Se}(1 \times 1)$ -Rekonstruktion

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse von [177] wurde zuerst das Wachstum von Bi_2Se_3 auf einer Se-terminierten (1×1) -Rekonstruktion durchgeführt. Hierzu wurde bei einer Temperatur von

$T = 570^\circ\text{C}$ auf einer durch Flash-Annealing gereinigten und (7×7) -rekonstruierten Si(111)-Fläche durch Deposition von 0,5 ML Se eine (1×1) -Rekonstruktion erzeugt.

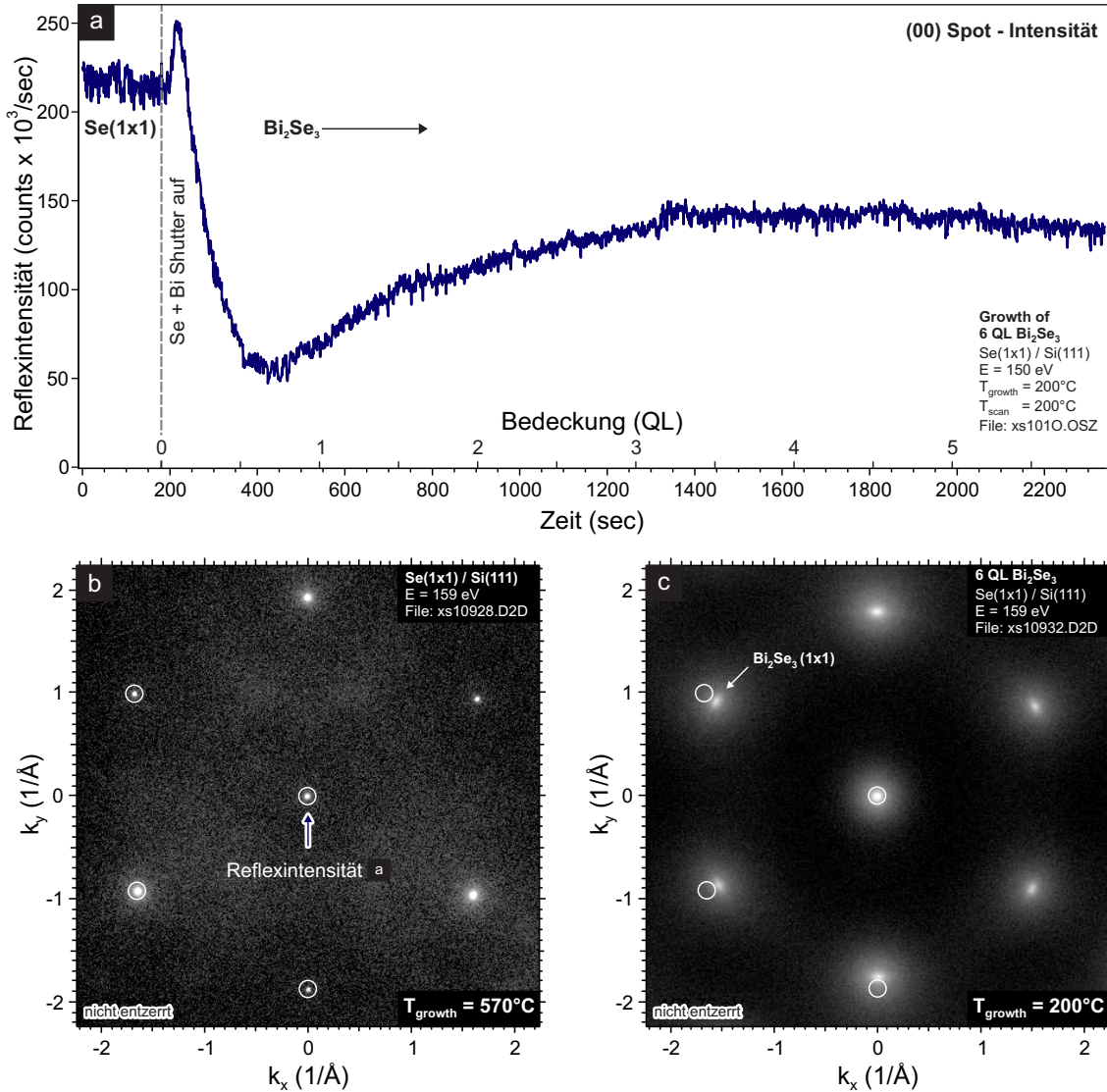


Abbildung 4.3: Das Wachstum von Bi₂Se₃ auf einer Se-terminierten (1×1) -rekonstruierten Si(111)-Fläche bei $T = 200^\circ\text{C}$. a) Reflexintensität des (00)-Spots als Funktion der Zeit, gemessen bei $T = 200^\circ\text{C}$. Nach einer Zeit von 3 min wurden der Se- und der Bi-Shutter geöffnet und die Deposition der 6 QL Bi₂Se₃ beginnt. b) SPA-LEED-Bild der Se(1×1)-Ausgangsfläche bei $E = 159 \text{ eV}$, gemessen bei RT. Weiß markiert: die Position der 1. Ordnung Si-Reflexe als Referenz. c) SPA-LEED-Bild nach dem Wachstum, gemessen bei RT. Deutlich zu erkennen: Die nun größere Gitterkonstante sowie die Bogenförmige Reflexintensität der Bi₂Se₃-Reflexe.

Das resultierende SPA-LEED-Bild ist in Abb. 4.3b) zu sehen und diese Fläche dient als Substrat für das Bi₂Se₃-Wachstum. Als Referenzen sind einige Positionen der (1×1) -Rekonstruktion und damit der Si(111)-Gitterkonstante in weiß markiert. Die asymmetrische Intensitätsverteilung der (01)- bzw (10)-Reflexe deutet auf ein Nichtgleichgewichtsverhältnis der Ausbildung von Zwillingsdomänen (engl.: Twins) bzw. große Domänen bei Ausbildung der Se(1×1)-Rekonstruktion hin.

Abbildung 4.3a) zeigt das auf diesem Substrat durchgeführte Experiment: Bei einer Temperatur von $T = 200^\circ\text{C}$ wurde ein 6 QL dicker Bi₂Se₃-Film gewachsen. Hierzu wurde die Probe auf die entsprechende Temperatur geheizt und dort einige Minuten zum Thermalisieren gehalten. Die Reflexintensität des (00)-Reflexes ist in der Zeit konstant, was über den Debye-Waller-Effekt einen Hinweis darauf gibt, dass sich die Probe im thermischen Gleichgewicht befindet. Nach einer Zeit von

3 min wurden dann simultan der Bi- und der Se-Verdampfer geöffnet. Die Reflexintensität nimmt schlagartig ab, da die Probenoberfläche aufräut. Ab einer Bedeckung von etwa 1 QL steigt die Reflexintensität wieder an. Der Grund hierfür ist die Ausbildung einer epitaktischen QL Bi_2Se_3 .

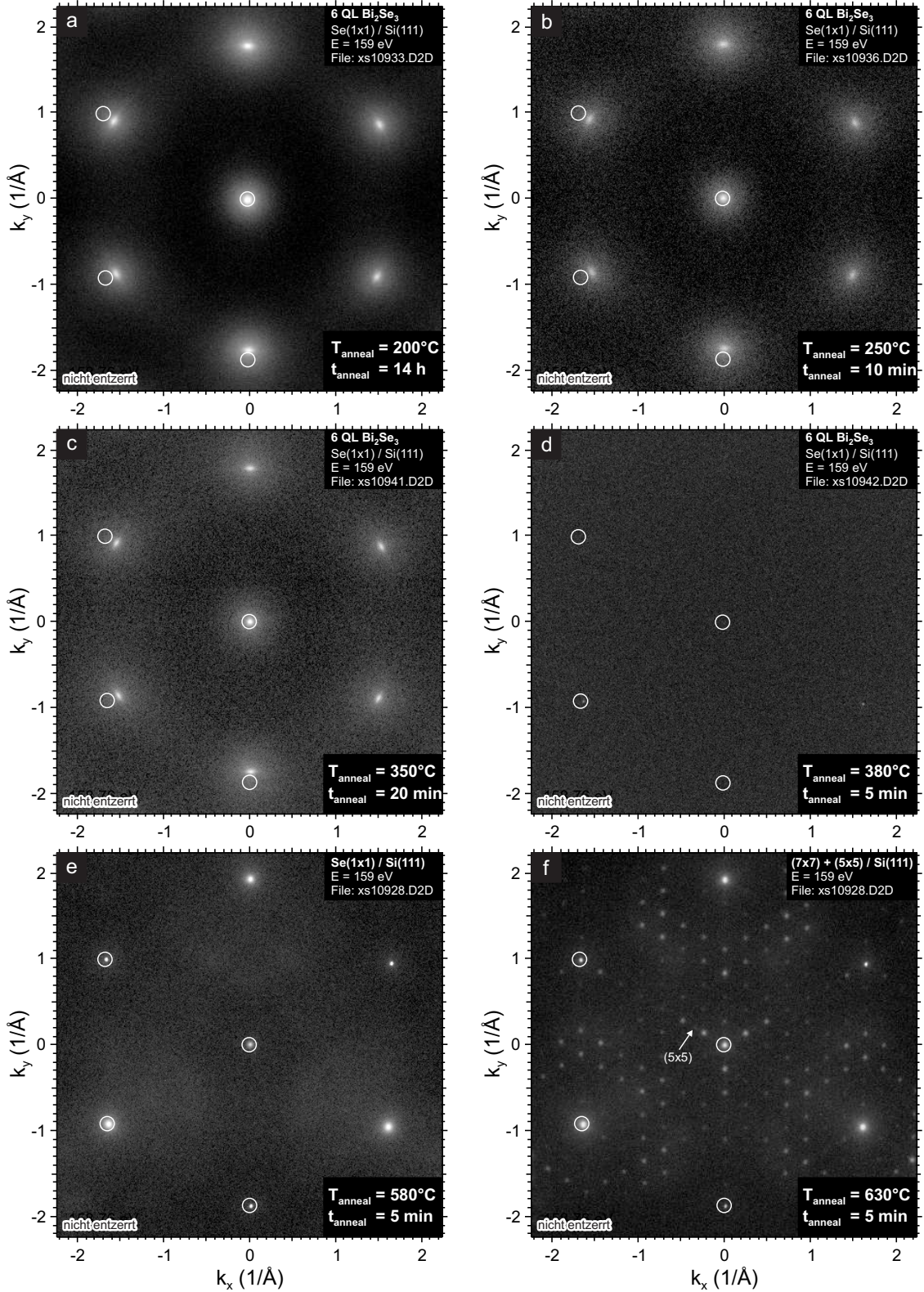


Abbildung 4.4: Annealen der bei $T = 200^\circ\text{C}$ gewachsenen Schicht aus Abb. 4.3c) bei $T =$ a) 200°C , b) 250°C , c) 350°C , d) 380°C , e) 580°C , f) 630°C . Bei $T = 380^\circ\text{C}$ verschwinden die Bi_2Se_3 -Reflexe und der Film ist zerstört. Alle Bilder wurden bei RT mit einer Elektronenenergie $E = 159 \text{ eV}$ aufgenommen.

Mit der Deposititon weiterer QL steigt die Reflexintensität weiter an und die Ordnung des Films nimmt zu. Der Grund für den erneuten Abfall der Reflexintensität zum Ende des Experiments ist die zu geringe Proben temperatur. Aus den weiteren Ergebnissen wird ersichtlich, dass die optimale Wachstumstemperatur oberhalb von $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt, sodass hier nicht genügend Energie zur Verfügung stand, um den Film optimal auszuheilen.

Zur Untersuchung des Einflusses weiterer Annealingschritte, wurden weitere Experimente durchgeführt. Abbildung 4.4 zeigt eine Reihe von SPA-LEED-Bildern, alle gemessen bei RT, entstanden nach unterschiedlichen Anneal-Temperaturen. Als Basis diente die in Abb. 4.3c) gezeigte, 6 QL dicke Bi_2Se_3 -Schicht. Im direkten Vergleich ist nach dem Annealen bei $T = 200^\circ\text{C}$ für 14 h keine Änderung zur Ausgangsschicht feststellbar. Nach Erhöhen der Annealtemperatur ist jedoch eine Änderung sichtbar: Der Anteil der diffusen Intensität am Gesamtbild nimmt leicht zu und erreicht ihr Maximum bei einer Annealtemperatur von $T = 380^\circ\text{C}$. Die Ursache hierfür ist jedoch in der geringeren Integrationszeit bei diesen Messungen zu sehen und hat keine physikalische Ursache. Zur quantitativen Analyse folgt eine Auswertung einer Reihe von Reflexprofilen die unter identischen Bedingungen gemessen wurden.

Bei allen SPA-LEED-Bildern der Bi_2Se_3 -Schicht, die auf der $\text{Se}(1 \times 1)$ gewachsen wurden, ist eine diffuse, ringförmige Intensität zu sehen, welche die Hauptreflexe umgibt. Die Ursache für die Ausbildung solcher ringförmiger Intensitätsverteilungen ist eine Rotationsunordnung auf der Oberfläche. Es ist eine Vielzahl kleiner Bi_2Se_3 -Domänen auf der Oberfläche vorhanden, die alle geringfügig gegeneinander verdreht sind. Die Höhe der Annealtemperatur hat keinen nachträglichen Einfluss auf die Rotationsverteilung. Diese Domänenbildung ist scheinbar durch das Substrat begünstigt, da die Se-terminierte (1×1) -Rekonstruktion, wie in Kap. 2.1 beschrieben, eine ungeordnete Verteilung der Se-Atome aufweist.

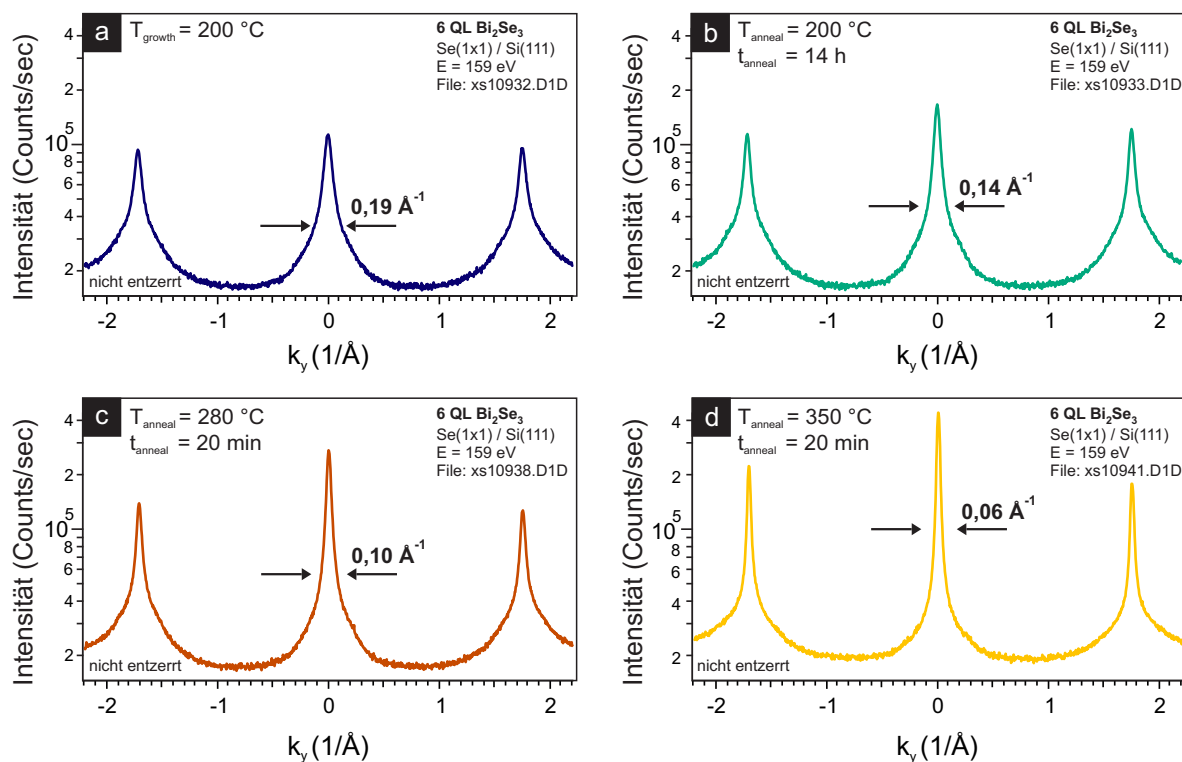


Abbildung 4.5: 1D-Linienprofile entlang k_y durch den 6 QL dicken Bi_2Se_3 -Film aus Abb. 4.3. Die Profile wurden bei $E = 159 \text{ eV}$ nach dem entsprechenden Annealschritt bei RT gemessen und sind nicht entzerrt.

Eine weitere Erhöhung der Annealtemperatur auf $T = 380^\circ\text{C}$ führt, wie in Abb. 4.4d) zu sehen, zu einer Zerstörung des Films. Diese Temperatur ist jedoch noch zu gering, um aus dem noch vorhandenen Se eine $\text{Se}(1 \times 1)$ -Rekonstruktion auszubilden. Erst ab einer Annealtemperatur von $T = 580^\circ\text{C}$ zeigt sich die, als virtuelles Substrat verwendete, $\text{Se}(1 \times 1)$ -Rekonstruktion. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf $T = 630^\circ\text{C}$ bleibt diese Rekonstruktion nicht mehr erhalten und es bildet sich nach Abkühlen auf RT die in diesem Temperaturbereich energetisch günstige $\text{Si}(7 \times 7)$ -Rekonstruktion [128]. Bei genauerer Analyse sind weiterhin noch Hinweise auf eine $\text{Si}(5 \times 5)$ -Rekonstruktion zu erkennen, da diese in dem Übergangsbereich bis $T = 700^\circ\text{C}$ neben der (7×7) -Rekonstruktion bevorzugt ist.

Einen genaueren Einblick in den Einfluss der Annealtemperatur auf die Qualität des Films bietet die in Abb. 4.5 dargestellte Analyse der Halbwertsbreiten der Reflexintensitäten. Hierzu wurden für verschiedenen Annealtemperaturen entlang der k_y -Richtung 1D-Linienprofile ausgewertet. Nach dem Wachstum bei $T = 200^\circ\text{C}$ zeigt der (00) -Reflex eine Breite von $0,19 \text{ \AA}^{-1}$. Durch weiteres Annealen bei der Wachstumstemperatur ist diese Breite nach 14 h um 35 % auf $0,14 \text{ \AA}^{-1}$ verringert. Aus Abb. 4.4 ist ersichtlich, dass der Bi_2Se_3 -Film bei einer Temperatur von 380°C aufreißt. Bleibt man nur geringfügig unterhalb dieser Temperatur, so lässt sich bei $T = 380^\circ\text{C}$ eine minimale Reflexbreite von $0,06 \text{ \AA}^{-1}$ messen. Dies entspricht einer Verringerung der Reflexbreite um mehr als 300 % und weist auf den am besten geordneten aller präparierten Filme hin.

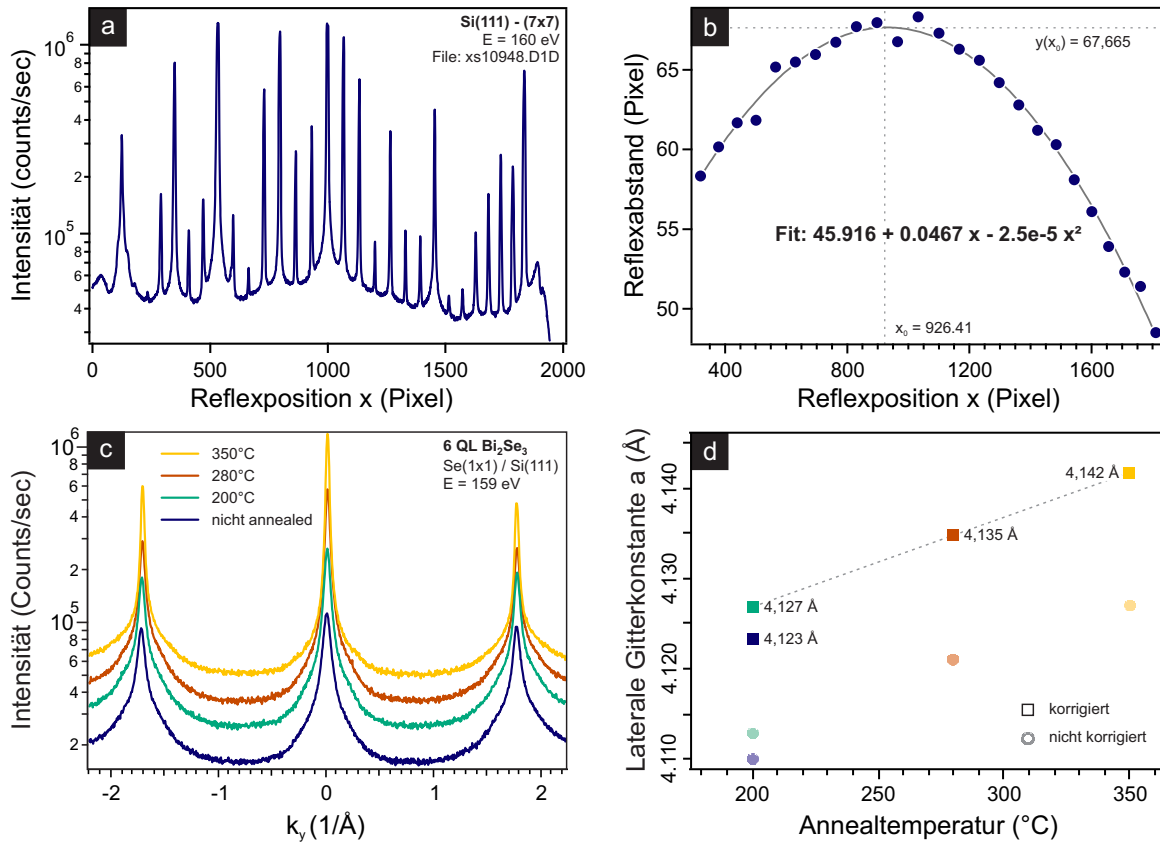


Abbildung 4.6: Berechnung der lateralen Gitterparameter $a(\text{\AA})$. a) Zur Kalibration genutzte Messung der $\text{Si}(111)$ - (7×7) -Rekonstruktion. Scanbreite: 2000 Pixel. b) Auftragung des Abstandes der Reflexe über dem Mittelwert zweier benachbarter Positionen und Fit der daraus erhaltenen Messwerte. c) mit b) entsprechend der in Kap. 1.2.5 vorgestellten Methode korrigierte Linienprofile und d) die daraus errechneten Gitterkonstanten a .

Aus den Linienprofilen in Abb. 4.5 lassen sich, nach Skalenkorrektur gemäß Kap. 1.2.5, sehr genaue Werte für die laterale Gitterkonstante $a(\text{\AA})$ der Bi_2Se_3 -Filme bestimmen. Hierbei wird zur

Korrektur das in Abb. 4.6a) gezeigte Linienprofil durch eine Si(111)-(7×7)-Rekonstruktion verwendet. Dieses Profil wurde nach Flash-Annealing der Probe gewonnen, ohne dass dabei ihre Position, die Einstellungen der Elektronenkanone oder sonstige Parameter geändert wurden. Da in diesem Profil alle Abstände äquidistant sein müssen, liefert eine Abweichung davon ein Maß für die Stärke der lokalen Verzerrung. Dieses Verhalten ist in Abb. 4.6b) aufgetragen und angefügt. Über Gl. 1.31 kann so, nach der Korrektur aus den nochmals in c) gezeigten Linienprofilen, ein korrigierter Wert für die Gitterkonstante $a(\text{\AA})$ angegeben werden.

Annealtemperatur	Gitterkonstante $a(\text{\AA})$	Gitterkonstante unkorrigiert $a_{nc}(\text{\AA})$	Differenz
n.a.	4,123	4,110 \AA	+0,32%
200 °C	4,127	4,113 \AA	+0,34%
280 °C	4,135	4,121 \AA	+0,34%
350 °C	4,142	4,127 \AA	+0,34%

Tabelle 4.1: Korrigierte und unkorrigierte Werte und ihre Differenz für die lateralen Gitterkonstanten $a(\text{\AA})$ als Funktion der Annealtemperatur.

Die hierbei bestimmten, korrigierten lateralen Gitterkonstanten $a(\text{\AA})$ der auf diese Art gewachsenen Bi_2Se_3 -Filme sind in Tab. 4.1 dargestellt und liegen zwischen 4,123 \AA ohne Annealen und 4,142 \AA nach Annealen bei $T = 350^\circ\text{C}$. Die Korrektur beträgt dabei jeweils etwa 0,33 % zu größeren Werten hin und der gesamte durch die Messung und die nachträgliche Korrektur eingebrachte Fehler liegt bei max. $\pm 0,005 \text{\AA}$. Es fällt auf, dass die Gitterkonstante mit zunehmender Annealtemperatur einen größeren Wert annimmt; der Film relaxiert. Jedoch sind die Werte für die Gitterkonstante im direkten Vergleich mit der Literatur (und auch im Vorgriff auf Kap. 4.3) geringfügig zu niedrig. Erst die Werte von $a = 4,135 \text{\AA}$ für $T_{\text{anneal}} = 280^\circ\text{C}$ und $a = 4,141 \text{\AA}$ für $T_{\text{anneal}} = 350^\circ\text{C}$ zeigen im Mittel eine gute Übereinstimmung mit den mittleren Literaturwerten [167, 216] für das Volumen von Bi_2Se_3 . Durch die sehr starke Streuung der Werte für die Gitterkonstante von Bi_2Se_3 in der Literatur lässt sich kein genauere Vergleich ziehen.

Abschließend lässt sich für das Wachstum von Bi_2Se_3 auf einer Se-terminierten (1×1)-Rekonstruktion festhalten: Es ist möglich kristalline Bi_2Se_3 -Filme auf diesem Substrat zu wachsen. Bis zur Annealtemperatur von $T = 350^\circ\text{C}$ nehmen die Werte für die laterale Gitterkonstante $a(\text{\AA})$ stetig zu. Alle gewachsenen Filme zeigen, möglicherweise durch die Unregelmäßigkeit der Se-(1×1)-Rekonstruktion bedingt, eine Verteilung von gegeneinander gedrehten Bi_2Se_3 -Domänen. Die Verwendung höherer Annealtemperaturen, als die hier dargestellten, ist allerdings nicht möglich, da der Film ab einer Temperatur von etwa $T = 380^\circ\text{C}$ aufreißt. Die besten Ergebnisse beim Wachstum auf der Se-terminierten (1×1)-Rekonstruktion, also die glattesten Filme mit der größten Gitterkonstante, werden folglich nach Wachstum bei $T_{\text{growth}} = 200^\circ\text{C}$ bei einer anschließend möglichst hohen Annealtemperatur von $T_{\text{anneal}} = 350^\circ\text{C}$ erzielt.

4.2.2 Wachstum von Bi_2Se_3 auf einer $\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion

Um die Qualität der gewachsenen Bi_2Se_3 -Filme hinsichtlich der auftretenden Rotationsdomänen und der Verspannung der Filme zu verbessern, wurde ein anderes virtuelles Substrat verwendet. Im Folgenden wird daher das Wachstum auf einer $\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion statt der Se(1×1)-Rekonstruktion als virtuelles Substrat beschrieben. Hierzu wurde zuerst auf der Si(111)-Oberfläche durch die Deposition von Bi bei einer Probertemperatur von $T = 500^\circ\text{C}$ eine $\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion erzeugt. Anschließend wurde analog zu Kap. 4.2.1 durch Kodeposition von Bi und Se Bi_2Se_3 erzeugt. Abbildung 4.7 zeigt die Ergebnisse dieses Experiments. In Abb. 4.7b) ist ein

SPA-LEED-Bild der $\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -rekonstruierten Ausgangsfläche zu sehen. In weiß sind die Si-Hauptreflexe als Referenz markiert. Nach $t = 36$ min Kodeposition, weiterhin im Flussverhältnis von Bi zu Se von 10:1, ist ein geschlossener kristalliner Bi_2Se_3 -Film entstanden. Die bereits im Vergleich zum Wachstum auf der $\text{Se}(1 \times 1)$ bei tieferer Temperatur erzielte, größere Gitterkonstante deutet auf weniger verspannten Film und ein besseres Wachstum hin.

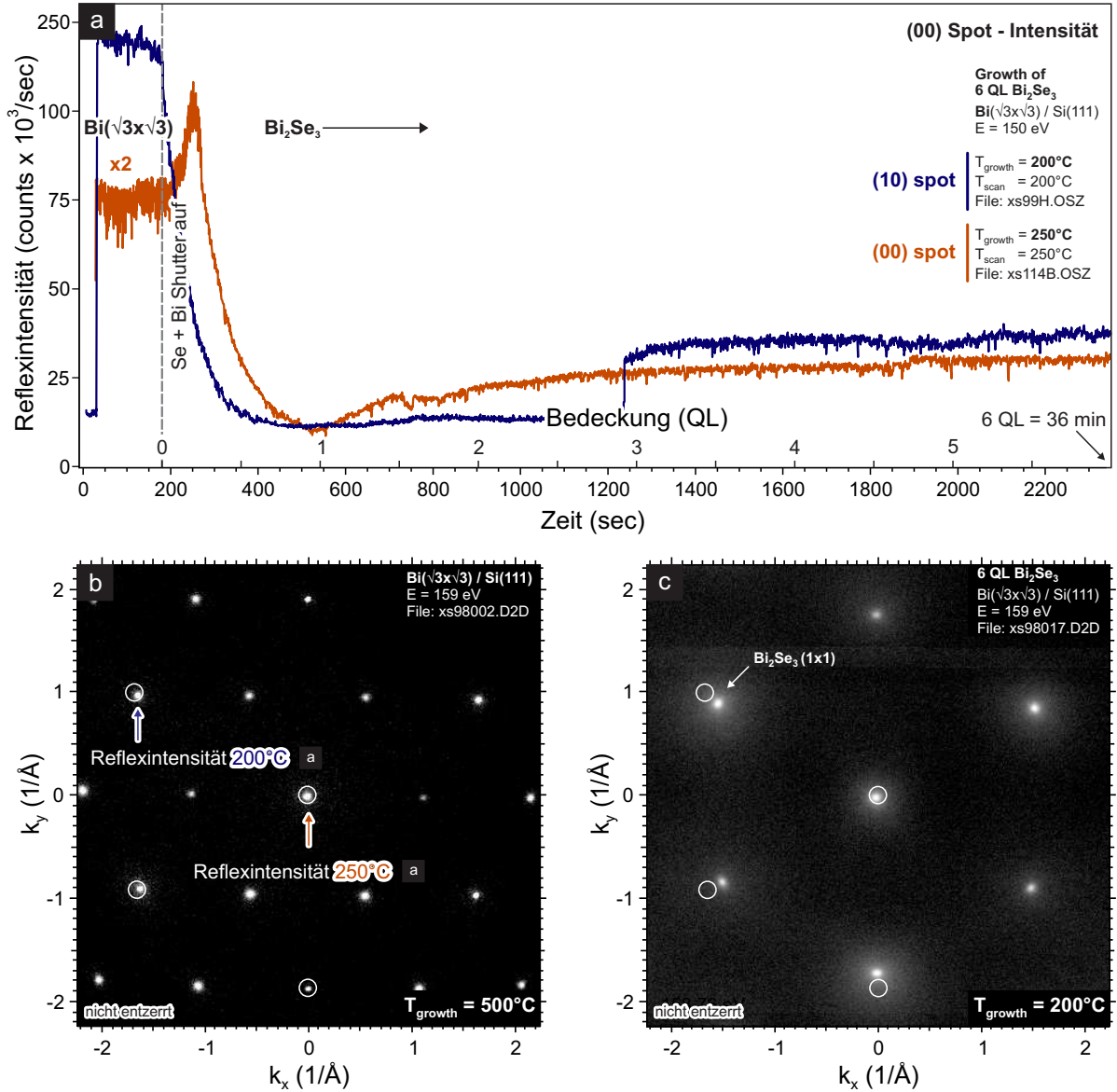


Abbildung 4.7: Wachstum von Bi_2Se_3 auf einer $\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -rekonstruierten $\text{Si}(111)$ -Fläche bei $T = 200^\circ\text{C}$. a) Reflexintensität des (00)-Spots als Funktion der Zeit, gemessen bei $T = 250^\circ\text{C}$ (rot) und des (10)-Spots bei $T = 200^\circ\text{C}$ (blau). Nach einer Zeit von 3 min. wurden der Se- und der Bi-Shutter geöffnet und die Deposition der 6 QL Bi_2Se_3 startet. b) SPA-LEED-Bild der $\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Ausgangsfläche bei $E = 159$ eV, gemessen bei RT. Weiß markiert: die Position der 1. Ordnung Si-Reflexe als Referenz. c) SPA-LEED-Bild nach dem Wachstum, gemessen bei RT.

Der in Abb. 4.7a) rot dargestellte Verlauf der Intensität des (00)-Reflexes zeigt im Vergleich zum Wachstum auf dem $\text{Se}(1 \times 1)$ -Substrat (vgl. Abb. 4.3) einen großen qualitativen Unterschied: Die Reflexintensität steigt während des gesamten Experiments nach einem anfänglichen Abfall stetig weiter an. Für die Intensität des (00)-Reflexes für das Wachstum bei $T = 200^\circ\text{C}$ liegen keine Daten vor. Jedoch wurde für die Wachstumstemperatur von $T = 200^\circ\text{C}$ der zeitliche Verlauf der

Intensität des Si(10)-Reflexes aufgetragen. Bis auf einen abrupten Sprung bei etwa 1200 sec zeigt dieser ebenfalls das erwartete Verhalten, dass die Intensität der Reflexe und die Filmqualität mit höherer Bedeckung stetig zunimmt. Der Sprung in der Intensität des (10)-Hauptreflexes hat messtechnische Gründe. Wie später ausführlicher diskutiert wird, sind für eine gewisse Zeit sowohl der Si- als auch der Bi_2Se_3 -Hauptreflex vorhanden und dadurch ist eine stetige Verfolgung nur eines Reflexes durch die Messsoftware nicht möglich. Auch das SPA-LEED-Bild lässt die Vermutung auf Filme höherer kristalliner Qualität zu. Es sind keine Hinweise auf Rotationsdomänen erkennbar, alle LEED-Reflexe sind symmetrisch ausgeprägt. Da beim Wachstum auf dem $\text{Se}(1 \times 1)$ -Substrat der Einfluss eines anschließenden Annealingschritts sehr groß ist, wird im Folgenden auch das Annealing für das Wachstum auf der $\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion dargestellt und diskutiert.

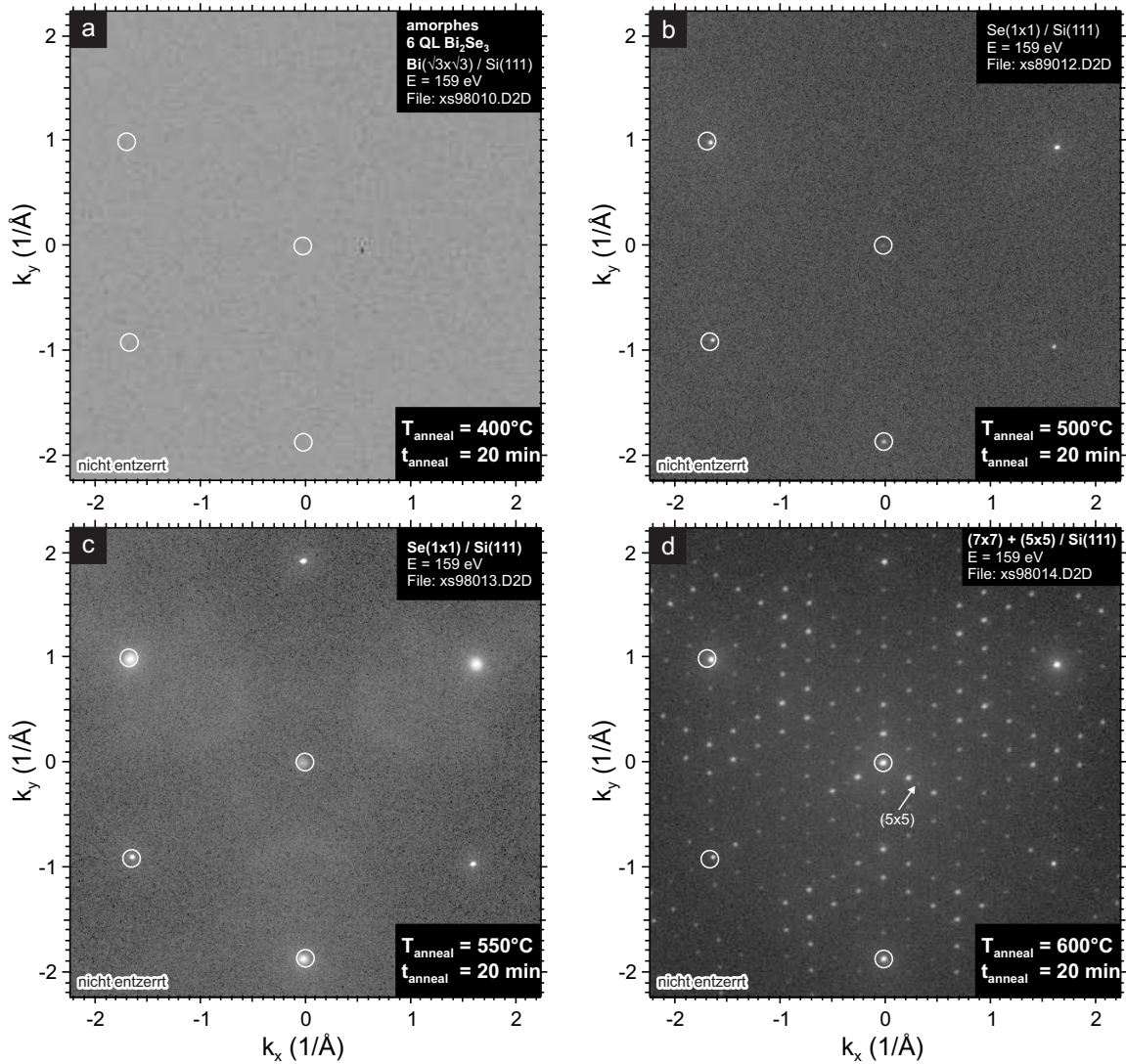


Abbildung 4.8: Annealen der bei $T = 200^\circ\text{C}$ gewachsenen Bi_2Se_3 -Schicht aus Abb. 4.7c). a) $T_{\text{anneal}} = 400^\circ\text{C}$, b) $T_{\text{anneal}} = 500^\circ\text{C}$, c) $T_{\text{anneal}} = 550^\circ\text{C}$, d) $T_{\text{anneal}} = 600^\circ\text{C}$. Bereits bei $T_{\text{anneal}} = 400^\circ\text{C}$ sind alle Bi_2Se_3 -Reflexe verschwunden und der Film ist zerstört. Alle Bilder wurden bei RT mit einer Elektronenenergie von $E = 159 \text{ eV}$ aufgenommen.

Im Vergleich fällt auf, dass die hier maximal verwendbare Temperatur, um die Filme zu annealen, deutlich geringer ist, als es bei Se als Substrat der Fall ist. Während bei der Verwendung von Se als Substrat die optimale Wachstumstemperatur von $T = 350^\circ\text{C}$ ermittelt wurde, ist der Film hier bereits ab dieser Temperatur zerstört. Abbildung 4.8 zeigt SPA-LEED-Messungen zum Einfluss der

Annealtemperatur für die zuvor beschriebene 6 QL dicke, bei $T = 200^\circ\text{C}$ gewachsene Bi_2Se_3 -Schicht. Analog zum Wachstum auf der $\text{Se}(1 \times 1)$ -Rekonstruktion ist der Film ab einer Temperatur von $T_{\text{anneal}} = 400^\circ\text{C}$ zerstört. Da in Abb. 4.8a) für die entsprechende Temperatur keine LEED-Reflexe, sondern nur diffuse Intensitäten erkennbar sind, handelt es sich hier um eine amorphe Phase des Films. Erst ab einer Temperatur von $T_{\text{anneal}} = 500^\circ\text{C}$ sind wieder LEED-Reflexe zu erkennen, die auf eine, aus dem restlichen Se bestehende $\text{Se}(1 \times 1)$ -Rekonstruktion schließen lassen. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur findet sich auch hier abschließend ab $T_{\text{anneal}} = 600^\circ\text{C}$ eine $\text{Si}(111)$ -(7×7)/(5×5)-Rekonstruktion als Mischphase. Der Einfluss von geringeren Temperaturen wird im Folgenden durch den Einfluss von verschiedenen Annealingschritten untersucht, die bei einer bei $T = 200^\circ\text{C}$ gewachsenen Probe durchgeführt wurden.

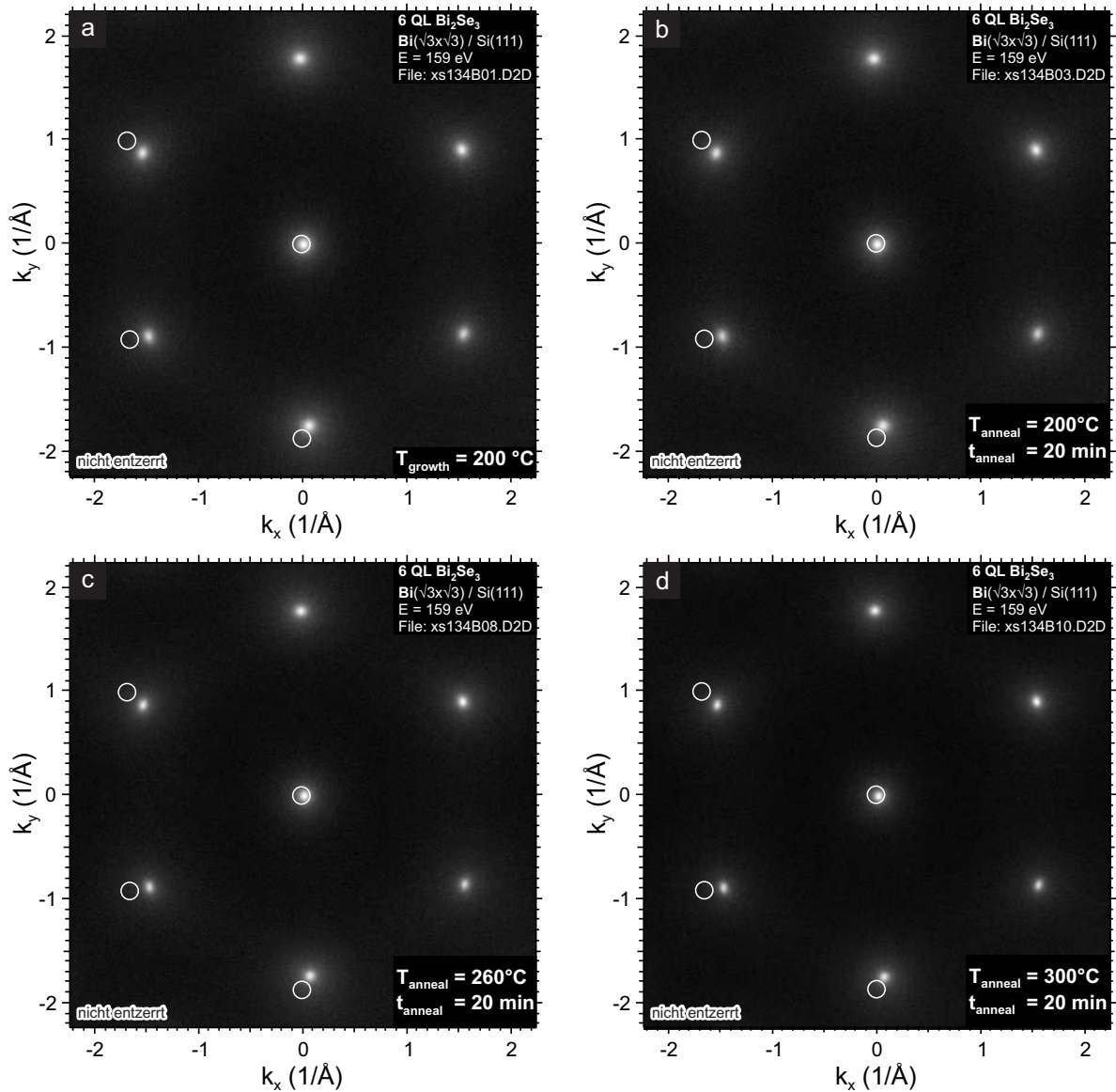


Abbildung 4.9: a) SPA-LEED-Bild einer 6 QL dicken Bi_2Se_3 -Schicht, gewachsen bei $T = 200^\circ\text{C}$. SPA-LEED-Bild desselben Films nach Annealing für 20 min bei b) $T = 200^\circ\text{C}$, c) $T = 260^\circ\text{C}$, d) $T = 300^\circ\text{C}$. Alle SPA-LEED-Messungen wurden bei RT durchgeführt und bei $E = 159 \text{ eV}$ gemessen.

Abbildung 4.9a) zeigt eine SPA-LEED-Messung einer bei $T = 200^\circ\text{C}$ gewachsenen Probe sowie in b)-d) eine Auswahl an SPA-LEED-Messungen nach verschiedenen Annealingtemperaturen. Die Dauer der einzelnen Annealingschritte betrug jeweils 20 min. Alle Messungen wurden nacheinan-

der an der selben Probe und am selben Film durchgeführt. Die SPA-LEED-Bilder zeigen ebenfalls alle eine sechsfache Symmetrie. Bei genauerer Betrachtung ist eine leichte Verringerung der diffusen Intensität zu erkennen. Um dies quantitativ zu verifizieren, zeigt Abb. 4.10 eindimensionale Linienprofile sowie die mittels einer Lorenzfunktion bestimmten Reflexhalbwertsbreiten.²

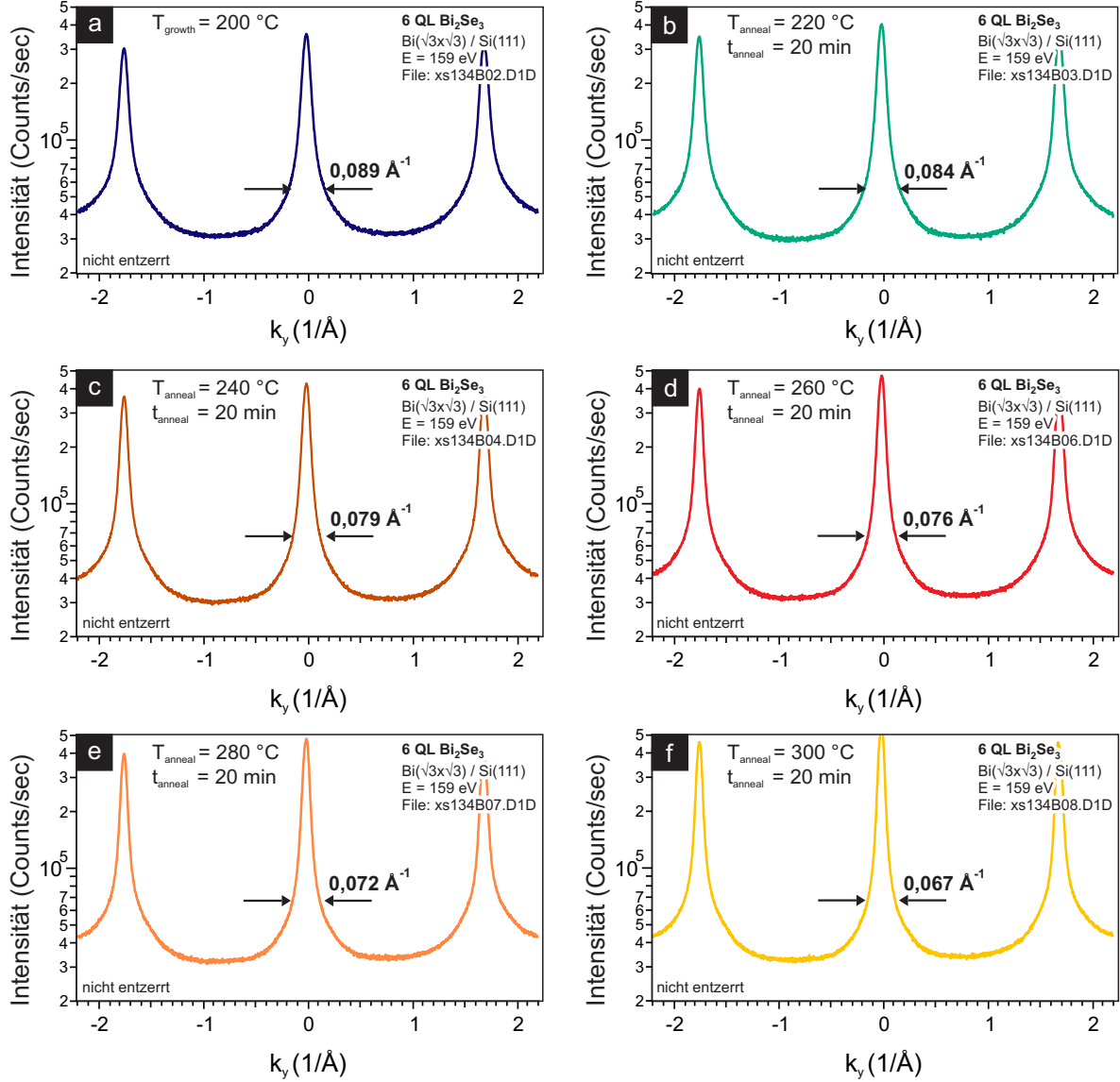


Abbildung 4.10: Auswahl von 1D-Linienprofilen entlang k_y durch den 6 QL dicken Bi_2Se_3 -Film aus Abb. 4.9. Die Profile wurden bei $E = 159 \text{ eV}$ nach dem entsprechenden Annealschritt bei RT gemessen und sind nicht entsprechend Kap. 1.2.5 entzerrt.

Im Vergleich mit den Profilen aus Abb. 4.5, die auf dem $\text{Se}(1 \times 1)$ -Substrat gemessen wurden, fällt auf, dass die Abnahme der $FWHM$ mit Zunahme der Temperatur bestätigt wird. Allerdings fällt die Abnahme an dieser Stelle geringer aus. Der größte beobachtete Wert für die Halbwertsbreite ist nur etwa halb so groß, wie der größte Wert, der auf dem $\text{Se}(1 \times 1)$ -Substrat gemessen

²Durch die Verwendung der Software IGOR wird eine Umrechnung der gefitteten Werte für die Halbwertsbreite nötig, um die $FWHM$ zu erlangen. Hierfür muss der Fitparameter B der gefitteten Lorenzfunktion wie folgt umgerechnet werden: $FWHM = 2 \cdot \sqrt{B}$ (siehe Anhang). Dies ist an dieser Stelle bereits geschehen und die gezeigten Daten entsprechen der $FWHM$.

wurde. Dies spricht ebenfalls dafür, dass die Bi_2Se_3 -Filme auf der $\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion mit höherer kristalliner Ordnung wachsen - die Kristallite sind deutlich größer. Mit zunehmender Annealtemperatur nimmt die *FWHM* weiter ab und die maximale Reflex-Intensität merklich zu - die Filme scheinen weiter auszuheilen. Es bestätigt sich die These, dass sich der Film entspannt und die laterale Gitterkonstante als Funktion der Annealtemperatur zunimmt.

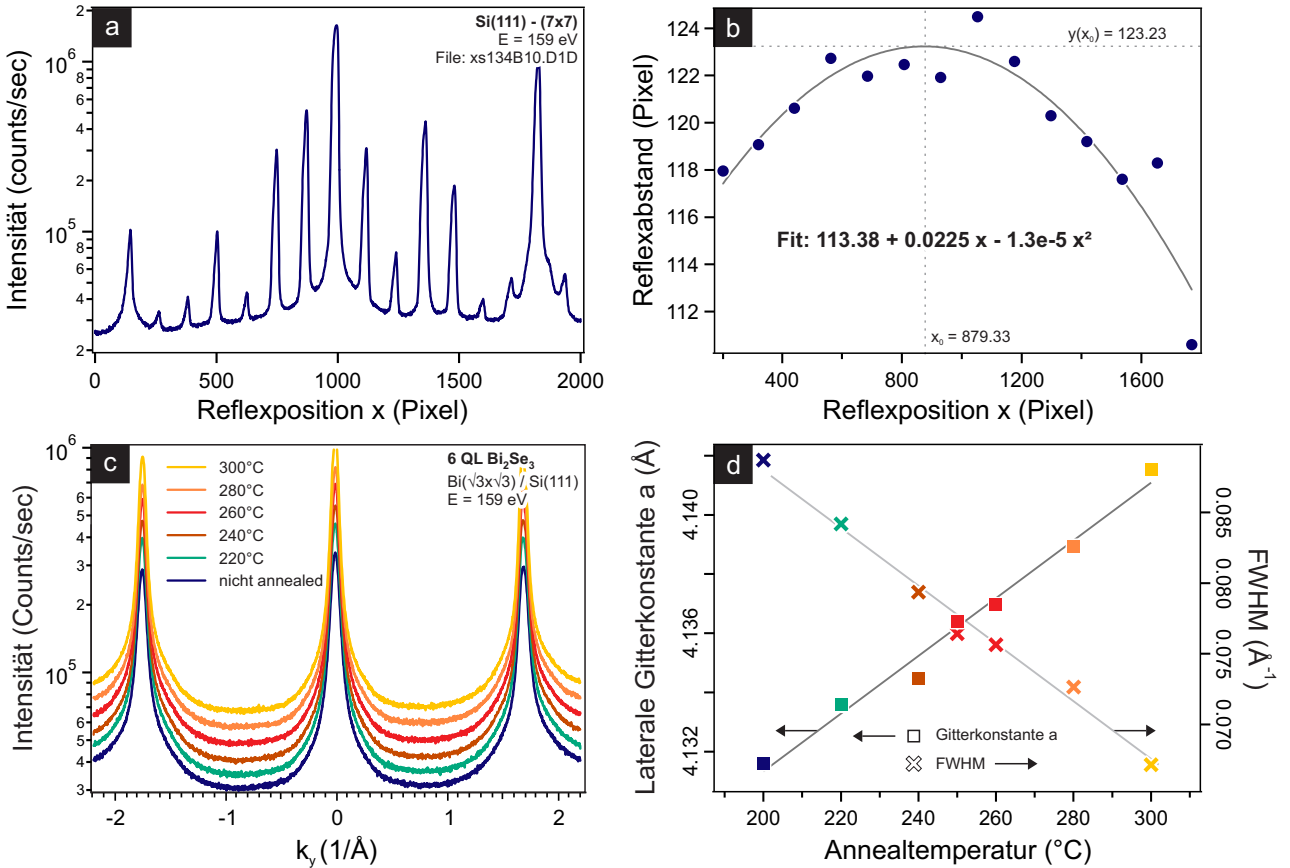


Abbildung 4.11: Berechnung der lateralen Gitterparameter a (\AA) für den Temperaturbereich zwischen $T = 200^{\circ}\text{C}$ und $T = 300^{\circ}\text{C}$. a) Zur Kalibration genutzte Messung der $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ -Rekonstruktion. Scanbreite: 2000 Pixel. b) Auftragung des Abstandes der Reflexe über dem Mittelwert zweier benachbarter Positionen und Fit der daraus erhaltenen Messwerte. c) mit b) entsprechend Kap. 1.2.5 korrigierte Linienprofile und d) die daraus errechneten Gitterkonstanten a sowie Halbwertsbreiten als Funktion der Annealtemperatur.

Abbildung 4.11 zeigt analog zu Abb. 4.6 die, nach der Korrektur mit einer $\text{Si}(7 \times 7)$ -rekonstruierten Oberfläche, erhaltenen Gitterkonstanten. Alle zuvor gezeigten Messungen zum Einfluss der Annealtemperatur auf dem $\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Substrat wurden unter identischen Bedingungen aufgenommen. Weder die Probenposition noch elektronenoptische Parameter wurden während des Experiments geändert. Im Anschluss an die Annaeling-Serie wurde der Film, ohne die Probe zu bewegen, durch kurzzeitiges Flash-Annealing zerstört und die $\text{Si}(7 \times 7)$ -Rekonstruktion erzeugt. Das daraufhin aufgenommene Linienprofil ist in Abb. 4.11a) gezeigt. Die Korrektur der einzelnen Linienprofile erfolgte wie bereits in Kap. 4.2.1 und Kap. 1.2.5 beschrieben. Die Korrektur ist in ähnlicher Größe wie in Kap. 4.2.1 und wurde zu Gunsten der Übersichtlichkeit hier nicht gezeigt.

In Panel d) ist das Resultat dieser Messung zu erkennen. Auch hier ist ein linearer Zusammenhang zwischen der lateralen Gitterkonstante a_0 und der Annealtemperatur zu finden. Die Filme heilen mit höherer Annealtemperatur immer weiter aus. Die bereits angesprochene Erhöhung der kristallinen

Ordnung und das Wachsen der einkristallinen Domänen ist ebenfalls in der linearen Abnahme der $FWHM$ zu erkennen.

Annealtemperatur	$FWHM$ (\AA^{-1})	Gitterkonstante a (\AA)
200 °C	0,0887	4,132
220 °C	0,0842	4,134
240 °C	0,0794	4,135
250 °C	0,0764	4,136
260 °C	0,0756	4,137
280 °C	0,0727	4,139
300 °C	0,0672	4,142

Tabelle 4.2: Korrigierte Werte für die lateralen Gitterkonstanten a (\AA) und die $FWHM$ (\AA^{-1}) als Funktion der Annealtemperatur.

Aus der Zunahme der lateralen Gitterkonstante a_0 mit der Annealtemperatur kann jedoch nicht allein auf ein Ausheilen des Films geschlossen werden. Wie später vorgestellt wird, kommt es neben der lateralen Ausdehnung zu einer gleichzeitigen Kontraktion des Schichtabstandes c . Wie im Weiteren ausgeführt, wird die Reduktion des Schichtabstandes c als treibende Kraft angesehen, sodass die Zunahme der lateralen Gitterkonstante a_0 durch Volumenerhaltung begründet ist. Der Grund für die Verringerung des Schichtabstandes mit Zunahme der Temperatur ist in dem Einbau von Defekten in den Film begründet. Mögliche Defekte können beispielsweise Se-Fehlstellen sein, die zu einer solchen Verringerung des Schichtabstandes führen würden.

Die insgesamt besten Ergebnisse beim Wachstum von Bi_2Se_3 wurden bei der Verwendung einer $\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion erzielt. Hierbei wurden die besten Schichten, d. h. die Schichten maximaler kristalliner Ordnung und maximaler Reflexintensität, bei einer Wachstumstemperatur von $T = 250^\circ\text{C}$ und anschließendem Annealing für etwa 20 min bei $T = 300^\circ\text{C}$ erzeugt. Auf diese Art gewachsene Bi_2Se_3 -Schichten weisen eine maximale laterale Gitterkonstante von $a_{0,300^\circ\text{C}} = 4,142 \text{ \AA}$ auf. Die Annealtemperatur kann auch geringfügig höher gewählt werden, allerdings muss die Dauer des Annealingschritts dann entsprechend kürzer sein. Rotationsdomänen, wie bei der Verwendung der $\text{Se}(1 \times 1)$ -Rekonstruktion als virtuelles Substrat, sind hier nicht zu beobachten.

4.2.3 Aufwachsen bei RT

Die Herstellung epitaktischer Bi_2Se_3 -Schichten auf $\text{Si}(111)$ lässt sich auch durch die Kodeposition beider Materialien bei Raumtemperatur und anschließendem Annealing erreichen. Bringt man beide Materialien gleichzeitig auf eine $\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -rekonstruierte $\text{Si}(111)$ -Oberfläche auf, so zeigen sich danach keine Hinweise auf einen epitaktischen Film. Abbildung 4.12a) zeigt ein SPA-LEED-Bild nach entsprechender Kodeposition bei RT. Es sind keine Beugungsreflexe zu erkennen - das aufgebrachte Material ist vollständig amorph. Erst nach Annealen bei Temperaturen oberhalb von $T = 200^\circ\text{C}$ sind diffus schwach symmetrische Beugungsreflexe zu erkennen. Panel b) zeigt eine Messung, die nach Annealen bei $T = 230^\circ\text{C}$ für $t = 20$ min durchgeführt wurde. Die bekannte (1×1) -Struktur ist erkennbar. Weiteres Annealen bei dieser Temperatur führte zu keiner Verbesserung der Schichtqualität, sodass die Annealtemperatur erhöht wurde. In Abb. 4.12c) ist eine SPA-LEED-Messung nach Annealen bei $T = 250^\circ\text{C}$ für eine Zeitdauer von $t = 14$ h zu sehen. Hier sind nun deutlich schärfere LEED-Reflexe erkennbar. Der vormals amorphe bzw. teileamorphe Film zeigt eindeutig kristalline Struktur. Weiteres Annealen bei $T = 300^\circ\text{C}$ für $t = 14$ h führt zum in Panel d) sichtbaren Ergebnis. Die LEED-Reflexe zeigen nur geringe diffuse Intensität und sind qualitativ mit den in Abb. 4.9d)

vorgestellten Messungen vergleichbar. Die Halbwertsbreite wurde hier zu $FWHM = 0,13 \text{ \AA}^{-1}$ bestimmt und liegt damit dennoch deutlich oberhalb der Werte, die für Schichten gemessen wurden, die bei höherer Temperatur gewachsenen wurden. Somit stellt das Wachstum bei RT und anschließendes Annealen in Bezug auf die kristalline Güte und die Größe der einzelkristallinen Domänen die schlechtere Methode dar.

Ein weiterer Einfluss höherer Annealtemperaturen oder längerer Heizzeiten wurde hier nicht untersucht. Ebenfalls wird an dieser Stelle auf eine Bestimmung der Gitterkonstante verzichtet, da keine Kalibrationsmessung mit der $\text{Si}(111)$ -(7×7)-Rekonstruktion vorliegt.

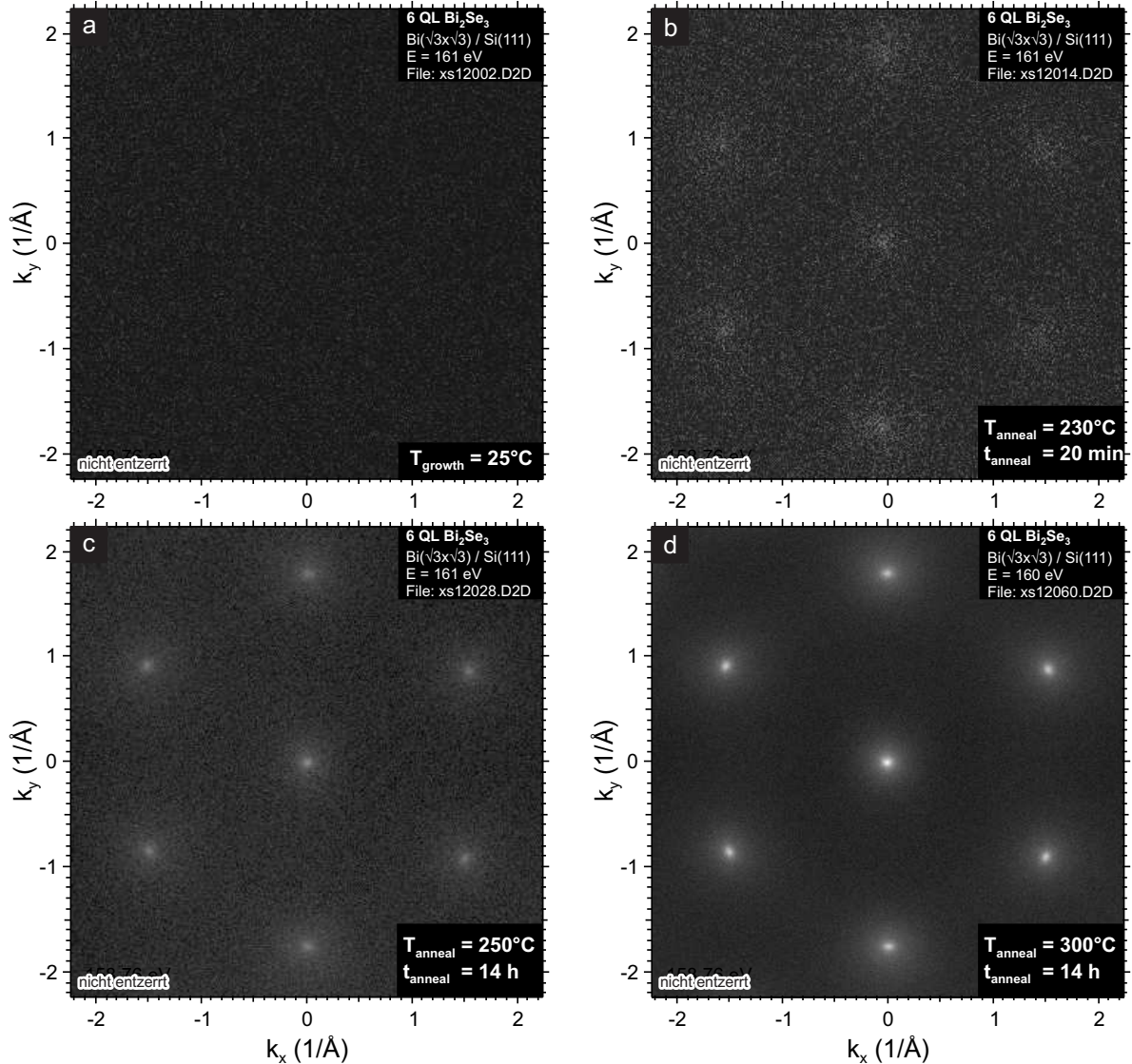


Abbildung 4.12: SPA-LEED-Bild nach Kodeposition von Bi und Se auf einer $\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -rekonstruierten $\text{Si}(111)$ -Oberfläche bei Raumtemperatur. Die Fläche ist vollständig amorph. b) SPA-LEED-Messung nach Annealen für 20 min bei $T = 230^\circ\text{C}$. c) Messung nach Annealen über Nacht bei $T = 250^\circ\text{C}$ d) bei $T = 300^\circ\text{C}$. Alle SPA-LEED-Messungen wurden nach Abkühlen bei RT bei $E = 160 \text{ eV}$ aufgenommen.

4.2.4 Stabilität gegenüber Luft

Die Frage nach dem Einfluss von Umgebungsluft auf die Qualität gewachsener Bi_2Se_3 -Filme ist besonders beim Transfer von erzeugten Proben in andere Apparaturen von großer Bedeutung. Hierzu wurde ein 6 QL dicker Bi_2Se_3 -Film für einige Minuten aus dem UHV heraus transferiert und an

Luft gelagert. Nach erneutem Einschleusen ins UHV ist ohne weitere Behandlung sofort ein LEED-Bild sichtbar. Das bedeutet, dass das Material ausreichend inert ist, um für kurze Zeit an Luft transportiert werden zu können.

Die im weiteren Verlauf dieser Arbeit vorgestellten XRD-Messungen wurden alle teils einige Monate nach dem Wachstum des Films, nach Lagerung an Luft, durchgeführt. Da die gemessene vertikale Gitterkonstante der Bi_2Se_3 -Filme sehr gut durch die Literatur bestätigt wird, ist nicht davon auszugehen, dass der gesamte Film oxidiert. Ebenfalls spricht dafür, dass einige XRD-Messungen auch nach Monaten noch einmal wiederholt wurden und identische Werte für die Gitterkonstante und die bestimmte Reflexhalbwidths aufweisen. Somit ist davon auszugehen, dass lediglich die Oberfläche eines gewachsenen Bi_2Se_3 -Films oxidiert und diesen passiviert.

4.3 Wachstumsmodus und Verspannung

Da eine Zielsetzung dieser Arbeit das Wachstum möglichst hochkristalliner und wohlgeordneter Bi_2Se_3 -Filme war und sich deren Wachstum auf der $\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion als am besten geeignet herausgestellt hat, beziehen sich die folgenden Analysen auf das Wachstum unter der Verwendung dieses Substrats. Das Wachstum wurde bei $T = 250^\circ\text{C}$ durch Kodeposition durchgeführt. Der Inhalt des Kap. 4.3 entspricht im Wesentlichen der Veröffentlichung [216].

Wie eingangs erwähnt bildet sich der topologisch geschützte Zustand von Bi_2Se_3 erst ab einer Filmdicke von etwa 6 QL aus. Obwohl es einige Bandstrukturmessungen als Funktion der Schichtdicke [25, 26, 209] und auch einige Wachstumsstudien [177, 209–212] gibt, wurde der Verspannungszustand solcher dünnen Filme bisher noch nicht als Funktion der Schichtdicke untersucht.

Zur bestmöglichen Bestimmung des Verspannungszustandes müssen alle SPA-LEED-Messungen entsprechend Kap. 1.2.5 korrigiert und entzerrt werden. Abbildung 4.13a) zeigt die Ausgangsfläche - die $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ -Rekonstruktion. Die Hauptreflexe sind zum besseren Vergleich der später gewachsenen Bi_2Se_3 -Filme durch weiße Kreise markiert. Als virtuelles Substrat wurde eine $\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion verwendet, die durch Deposition von Bi bei $T = 500^\circ\text{C}$ erzeugt wurde. Das entsprechende Beugungsbild ist in Abb. 4.13b) zu sehen. Nach der Kodeposition von Bi und Se für etwa 2 min, was einer Bedeckung von 0,5 QL entspricht, zeigt das Beugungsbild, wie in Abb. 4.13c) zu sehen, neben den Si-Hauptreflexen weitere (1×1) -Hauptreflexe, die weiter nach Innen versetzt sind und somit auf eine größere Gitterkonstante hindeuten. Auf der Oberfläche liegen folglich einkristalline Domänen mit unterschiedlicher Gitterkonstante vor. Bei einer Bedeckung von 6 QL sind, wie zu erwarten, die Si-Hauptreflexe verschwunden und die Fläche ist vollständig mit Bi_2Se_3 bedeckt. Durch die Messung von 1D-Linienprofilen und entsprechender Korrektur ist ein signifikanter Unterschied der Gitterkonstante zu beobachten. Während das in Abb. 4.13e) gezeigte Profil für einen 0,5 QL dünnen Bi_2Se_3 -Film eine Gitterkonstante von $a_{||,0,5\text{QL}} = 4,144 \pm 0,015 \text{ \AA}$ aufweist, ist die Gitterkonstante für den 6 QL dicken Film mit $a_{||,6\text{QL}} = 4,136 \text{ \AA}$ um etwa 0,2% geringer. Die Gitterkonstante für den 6 QL dicken Film entspricht dem Volumen-Wert, der für die Wachstumstemperatur von $T = 250^\circ\text{C}$ erzielt wurde (vgl. Abb. 4.11 und Abb. 4.15).

Um den Einfluss der Schichtdicke auf den Verspannungszustand der Filme genauer zu untersuchen, wurden SPA-LEED-Messungen während des Wachstums bei einer Temperatur von $T = 250^\circ\text{C}$ durchgeführt. Hierzu wurde die in Kap. 3.3.4 vorgestellte Messgeometrie verwendet, mit der es möglich ist einzelne 1D-Linienprofile als Funktion der Zeit aufzuzeichnen, während der Film gewachsen wird. Abbildung 4.14a) zeigt eine Aneinanderreihung dieser 1D-Profile und ermöglicht die qualitative und quantitative Betrachtung dieser als Funktion der Depositionszeit und damit der Bedeckung.

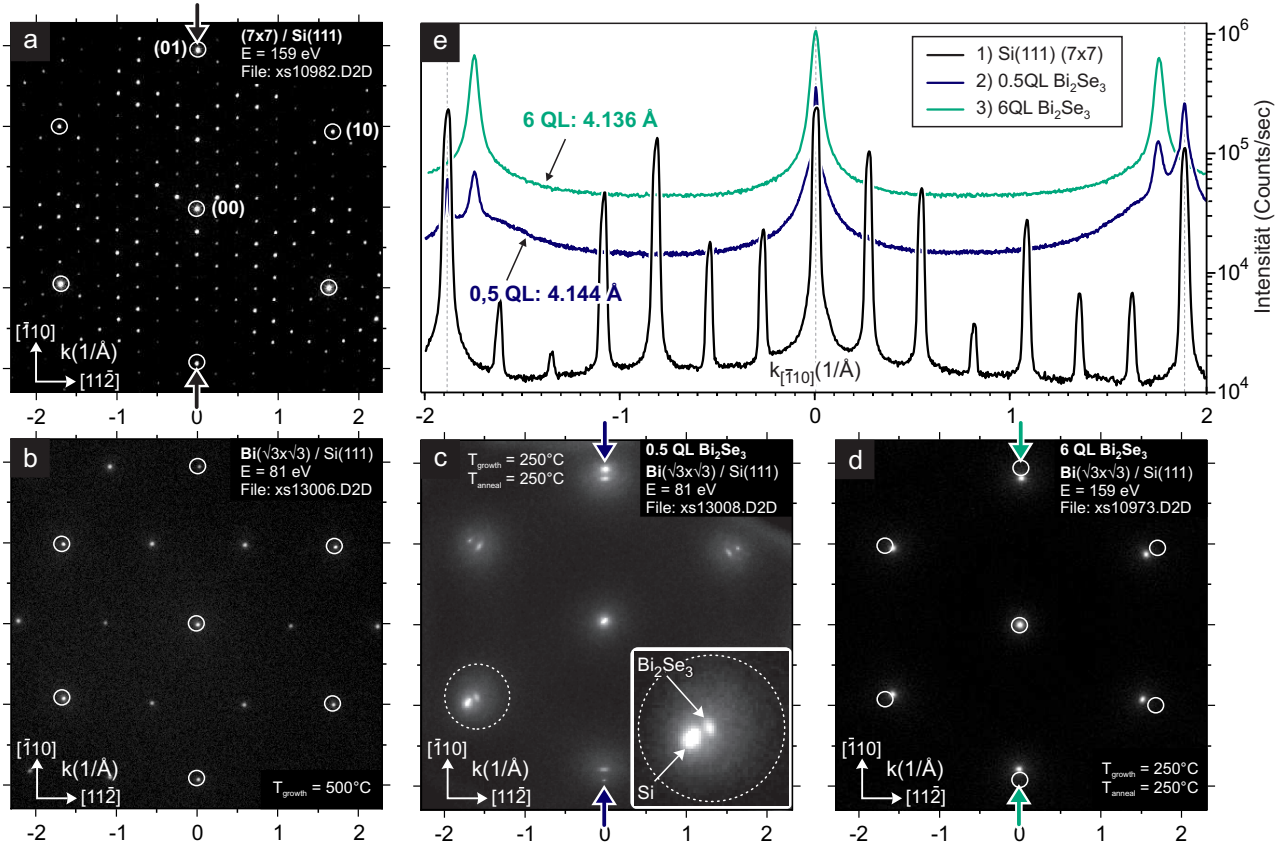


Abbildung 4.13: a) SPA-LEED-Messung der $\text{Si}(7 \times 7)$ -rekonstruierten $\text{Si}(111)$ -Fläche. Die 1. Ordnung Hauptreflexe sind zum Vergleich mit weißen Kreisen markiert. b) SPA-LEED-Bild der $\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion, die als virtuelles Substrat genutzt wurde. c) SPA-LEED-Messung nach der Kodeposition von Bi und Se für $t = 3$ min bei $T = 250^\circ\text{C}$, was 0,5 QL Bedeckung entspricht. Es sind 1. Ordnung-Hauptreflexe von Bi_2Se_3 und Si gleichzeitig präsent. d) SPA-LEED-Bild eines 6 QL dicken Bi_2Se_3 -Films. An dieser Stelle sind eindeutig nur noch die Bi_2Se_3 -Reflexe sichtbar. e) Linienprofile entlang der in Panel a), c) und d) mit Pfeilen markierten Richtungen. Zur Übersichtlichkeit sind die Profile gegeneinander verschoben. Abbildung übernommen aus der eigenen Publikation [216].

Die gestrichelte Linie markiert den Zeitpunkt, an dem die Shutter geöffnet wurden. Dieser Zeitpunkt wird hier als Nullpunkt angesehen. Binnen einer Zeit von 6 min, was nach Kalibration einer Bedeckung von 1 QL entspricht, verschwindet der $\text{Si}(01)$ -Reflex vollständig, während der Bi_2Se_3 -Reflex in dieser Zeit erscheint. Genauer ist dieses Verhalten in Abb. 4.14b) zu sehen, in der der Intensitätsverlauf beider Reflexe als Funktion der Depositionszeit dargestellt ist. Der $\text{Si}(01)$ -Reflex ist innerhalb der ersten QL vollständig verschwunden. Deshalb muss darauf geschlossen werden, dass das Substrat bereits ab der ersten QL Bi_2Se_3 vollständig bedeckt ist. Das bedeutet, dass nach der Deposition von 0,5 QL Bi_2Se_3 die Hälfte der Fläche mit Inseln einer Dicke von 1 QL bedeckt ist, wogegen die andere Hälfte noch Si-Substrat zeigt. Somit ist die Grenzschicht zwischen dem Bi_2Se_3 -Film und dem Si-Substrat kristallin und geordnet.

In Abbildung 4.14b) ist weiterhin zu sehen, dass die in blau dargestellte integrale Intensität des Bi_2Se_3 -(10)-Reflexes bereits ab einer Bedeckung von etwa 2 QL annähernd konstant ist und sich somit die Morphologie des Films nicht mehr merklich ändert. Das bedeutet, dass weiteres Bi_2Se_3 Lage-für-Lage aufwächst.

Auch lässt sich an dieser Messung der Verlauf der lateralen Gitterkonstante $a_{||}$ als Funktion der Bedeckung bestimmen. Diese ist in Abb. 4.14c) dargestellt. Zur Bestimmung aller angegebenen Werte wurde diese Messung mit Hilfe einer bekannten $\text{Si}(111)$ -(7×7)-Rekonstruktion korrigiert. Ab einer Bedeckung von etwa 0,5 QL ist der Bi_2Se_3 -Reflex eindeutig erkennbar und lässt sich anfitzen.

Nach einem starken Abfall des Wertes für die Gitterkonstante von $a_{||,250^{\circ}\text{C},0\text{QL}} = 4,20 \text{ \AA}$ auf einen Wert von etwa $a_{||,250^{\circ}\text{C},1\text{QL}} = 4,175 \text{ \AA}$ innerhalb einer Bedeckung von 1 QL, fällt der Wert für die Gitterkonstante weiter asymptotisch auf einen Wert von $a_{||,250^{\circ}\text{C},6\text{QL}} = 4,149 \pm 0,005 \text{ \AA}$ für einen 6 QL dicken Film ab. Das Inset in Abb. 4.14c) zeigt anhand der gewonnenen Daten für die Gitterkonstante den asymptotischen Endwert zu $a_{||,250^{\circ}\text{C},\infty} = 4,147 \text{ \AA}$. Der Unterschied von $0,013 \text{ \AA}$ zum zuvor für Raumtemperatur bestimmten Wert kann, gemäß Extrapolation der Daten aus Abb. 2.16, durch die thermische Expansion des Bi_2Se_3 -Films erklärt werden.

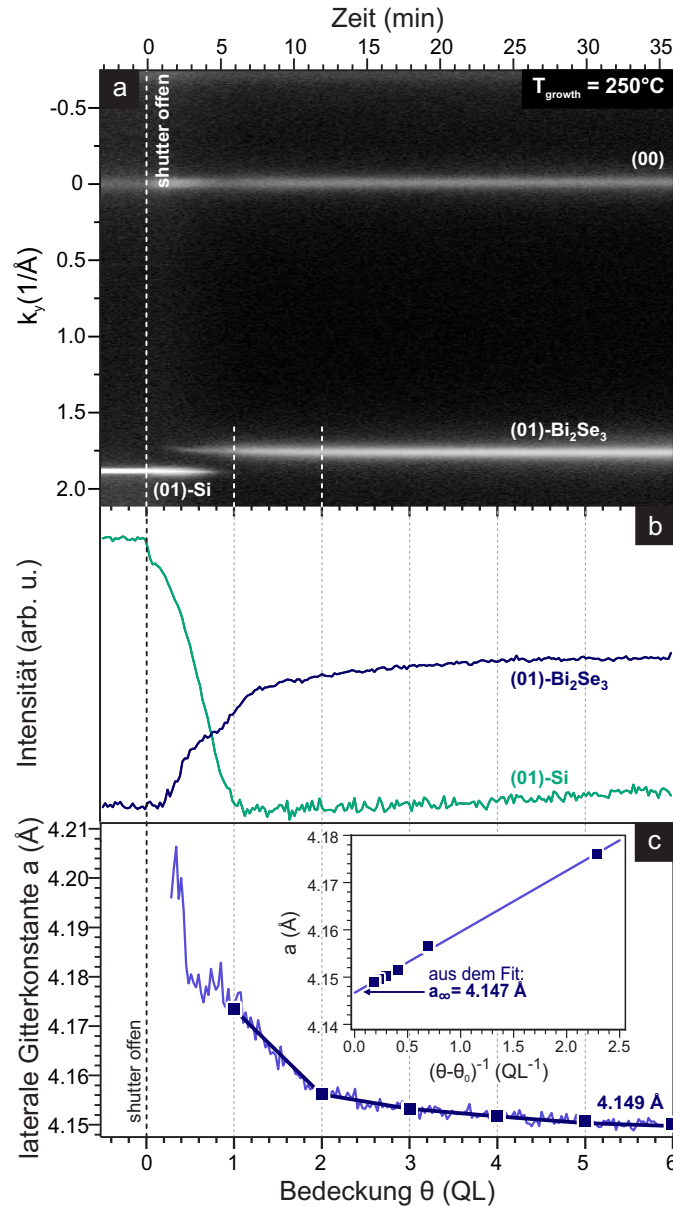


Abbildung 4.14: Zeitlicher Verlauf der LEED-Reflex-Intensität eines 1D-Profiles durch den (00)- und den (10)-Hauptreflex während der Kodeposition von Bi und Se bei $T = 250^{\circ}\text{C}$. Die Intensität ist als Graustufenskala als Funktion der Bedeckung und des Impulsübertrags k_y (\AA^{-1}) geplottet. b) Reflex-Intensität des Si(01)- und des Bi_2Se_3 -(01)-Reflexes als Funktion der Aufdampfzeit bzw. der Bedeckung. c) Lateraler Bi_2Se_3 -Gitterparameter a als Funktion der Bedeckung, berechnet aus der Separation des Si(01)- und des Bi_2Se_3 -(01)-Reflexes. Inset: Fit der Daten mit einem $1/\theta$ -Verhalten. Die Extrapolation zeigt den entspannten Volumen-Wert für den Gitterparameter von $a_{\infty} = 4,147 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $T = 250^{\circ}\text{C}$. Abbildung übernommen aus der eigenen Publikation [216].

Das Wachstum der Bi₂Se₃-Filme findet ohne messbare Versetzungen zwischen den Filmen und dem Si-Substrat statt, wobei der Unterschied der Gitterkonstante bei $(a_{\text{Bi}_2\text{Se}_3} - a_{\text{Si}})/a_{\text{Si}} = 7,5\%$ liegt. Der Abbau von Verspannungen muss durch einen anderen Mechanismus erfolgen. Da der Wert der Gitterkonstante $a_{||}$ mit zunehmender Bedeckung stückweise linear asymptotisch abnimmt, deutet dies auf eine inkohärente Überlagerung von Bereichen mit unterschiedlicher Gitterkonstante hin. Die Überlagerung findet zwischen zwei Bi₂Se₃-Ebenen statt, die nur durch eine QL voneinander getrennt sind. Das bedeutet, dass für Bedeckungen zwischen 0 QL und 6 QL jede QL eine andere laterale Gitterkonstante aufweist. Die Ursache für das generelle asymptotische Verhalten ist ein *finite-size*-Effekt im Bi₂Se₃-Film, der durch die Oberfläche induziert wird. Denn die laterale Gitterkonstante $a_{||}$ nähert sich mit zunehmender Schichtdicke dem Volumenwert eines Bi₂Se₃-Kristalls an. Dies wird ebenfalls durch das $1/\theta$ -Verhalten (in Abb. 4.14c) erkennbar) bestätigt. Dieses $1/\theta$ -Verhalten ist zu erwarten, da durch einen elektronischen Effekt die treibende Kraft für die Vergrößerung der Gitterkonstante an der Oberfläche konstant erhalten bleibt, mit zunehmender Schichtdicke diese beim wachsenden Film jedoch weniger beiträgt. Die treibende Kraft für die Vergrößerung der Gitterkonstante kleiner Schichten kann durch das Elektronengas-Modell erklärt werden. Unter der Annahme, dass sich freie Elektronen in einem Material wie ein Gas bewegen können, befindet sich eine endliche Elektronendichte außerhalb des Films im Vakuum [37]. Die positive Ladung der sich an der Oberfläche befindlichen Ionenrümpfe ist nun nicht mehr vollständig abgeschirmt und es kommt zu einer elektrostatischen Abstoßung der Ionenrümpfe, was wiederum zu einer Vergrößerung der lateralen Gitterkonstante führt.

Die beobachtete kontinuierliche Änderung der lateralen Gitterkonstante $a_{||}$ ist durch schwache van-der-Waals-ähnliche Bindungen zwischen den einzelnen QL des Bi₂Se₃-Films [172] begründet. Durch die Möglichkeit, dass die einzelnen QL untereinander gleiten können, nähert sich die laterale Gitterkonstante $a_{||}$ mit zunehmender Schichtdicke einem Endwert an, ohne dabei in das vom Si-Substrat vorgegebene Raster einzubinden. Aus diesem Grund wurde hier auch kein *magic mismatch* Verhalten beobachtet, wie es für andere Systeme mit kovalenten Bindungen, wie z. B. Bi auf Si, bekannt ist.

Zusammenfassend lassen sich für das initiale Wachstum von dünnen Bi₂Se₃-Filmen auf Si-Substraten folgende Aussagen machen:

1. Bereits die erste Lage wächst epitaktisch und geordnet kristallin.
2. Durch einen *finite-size* Effekt wachsen die ersten 6 bis 10 Quintupel-Lagen mit einer größeren lateralen Gitterkonstante auf.
3. Weitere Lagen wachsen im reinen Lage-für-Lage-Wachstumsmodus.
4. Der Bi₂Se₃-Film kann auf dem Si-Substrat gleiten, da er zum Substrat nur durch leichte van-der-Waals-artige Bindungen gebunden ist. Auch die QL können untereinander gleiten, da sie untereinander ebenfalls durch van-der-Waals-Bindungen schwach gebunden sind.

4.4 Morphologie und Gitterparameter

Neben der lateralen Gitterkonstante ist zur Bestimmung des Verspannungszustandes auch eine präzise Bestimmung des vertikalen Schichtabstandes nötig. Im Folgenden werden daher hochpräzise Röntgenspektroskopie-Messungen mit den bereits zuvor dargestellten SPA-LEED-Messungen verknüpft. Außerdem werden zur Bestimmung der Oberflächen-Morphologie *ex-situ* AFM-Messungen vorgestellt. Die untersuchten Filme wurden entsprechend den in Kap. 4.2.2 präsentierten optimierten Wachstumsparametern auf einer $\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion hergestellt. Nach dem Wachstum bei der jeweils angegebenen Temperatur wurden alle Filme weiterhin für $t = 14$ h bei der Wachstumstemperatur annealed. Das genutzte AFM ist ein VEECO DIMENSION 3100 und die XRD-Messungen wurden in Kooperation in der AG von PROF. M. WINTERER an einem PANALYTICAL X'PERT PRO in Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$ -Geometrie) mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ durchgeführt. Der Inhalt dieses Kapitels entspricht der Veröffentlichung [215].

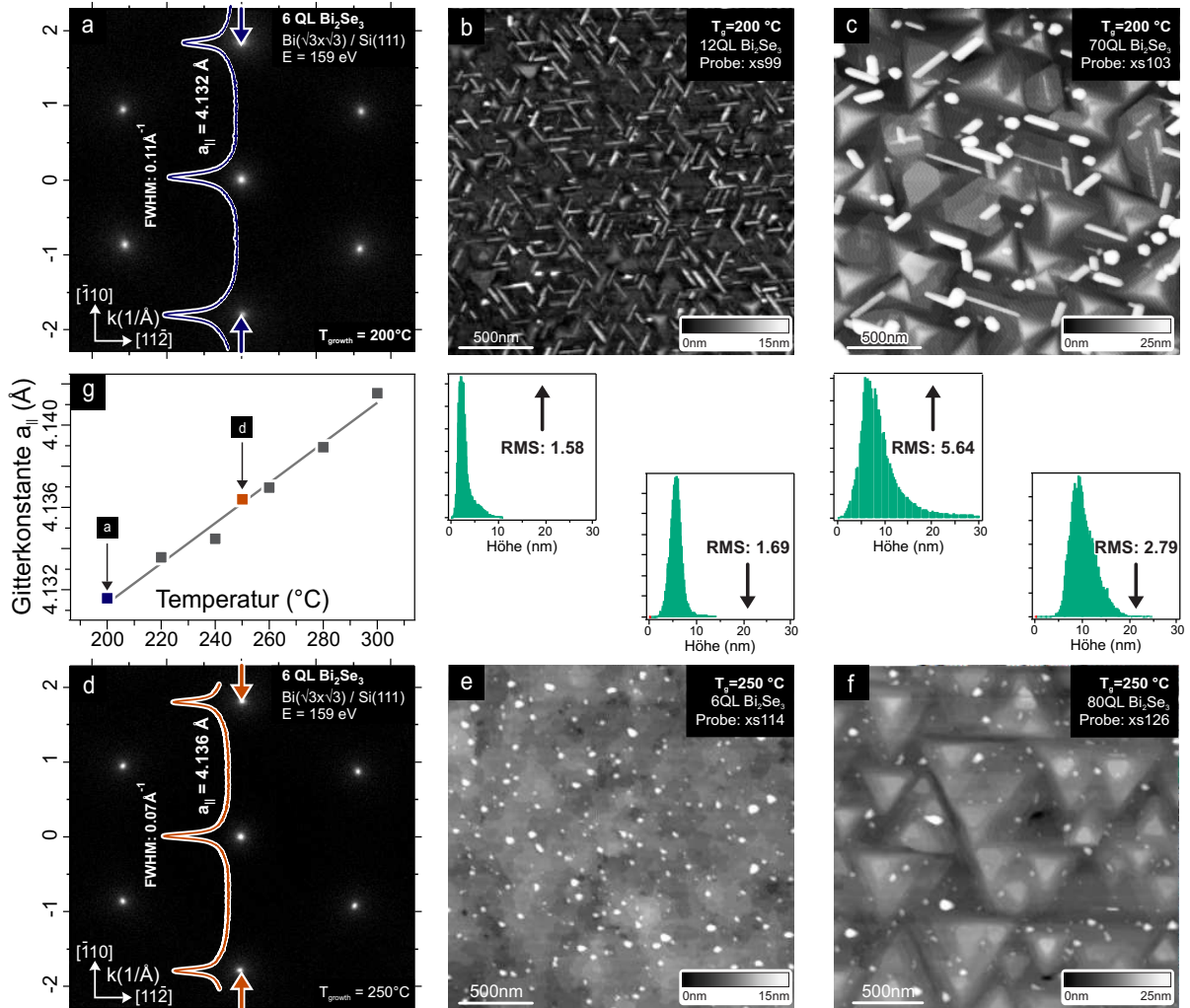


Abbildung 4.15: a) und d) SPA-LEED-Messung von 6 QL dicken Bi_2Se_3 -Filmen, gewachsen bei $T = 200^\circ\text{C}$ bzw. $T = 250^\circ\text{C}$. Anhand der korrigierten und entzerrten Linienprofile durch die Hauptreflexe wurden Werte für die Gitterkonstante und die *FWHM* ermittelt. b, c) und e, f) zeigen AFM-Messungen mit einem FOV von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. b) und c) jeweils für $T = 200^\circ\text{C}$, e) und f) für $T = 250^\circ\text{C}$. Die hohe Dichte an Adsorbaten ist auf überschüssiges Se zurückzuführen. Die Höhen-Histogramme wurden aus den entsprechenden AFM-Messungen gewonnen. g) Abhängigkeit der lateralen Gitterkonstante $a_{||}$ von der Wachstumstemperatur, entsprechend Abb. 4.11. Alle Messungen wurden bei RT durchgeführt. Abbildung übernommen aus der eigenen Publikation [215].

Alle in diesem Kapitel vorgestellten Messungen wurden nach dem Abkühlen der Probe bei Raumtemperatur durchgeführt. Abbildung 4.15 zeigt den Einfluss der Erhöhung der Wachstumstemperatur von $T = 200^\circ\text{C}$ auf $T = 250^\circ\text{C}$. Bei Verwendung der geringeren Wachstumstemperatur von $T = 200^\circ\text{C}$ ist im SPA-LEED-Bild eines 6 QL dicken Bi₂Se₃-Films (Abb. 4.15a)) klar die (1×1) -Struktur des Bi₂Se₃ zu sehen. Durch die Wahl der Elektronenenergie zu $E = 159\text{ eV}$, was einer Gegenphase-Bedingung entspricht (vgl. Kap. 1.2), ist die Messung besonders sensitiv auf die Oberflächenrauigkeit. Zu erwähnen ist jedoch, dass dieser Effekt beim untersuchten Materialsystem nicht so eindeutig und klar erkennbar ist wie bspw. bei einem Si-Kristall. Da die vertikale Bi₂Se₃-Gitterkonstante vergleichsweise groß ist, liegen die Phasengrenzen im k-Raum sehr dicht beieinander. Die gewählte Energie entspricht einer Streuphase $S = 19,5$. Dies ist auch der Grund dafür, dass keine Intensitätsoszillationen beim Wachstum erkennbar sind, wie es sonst für Systeme, die Lage-für-Lage wachsen, üblich ist [217]. Das dargestellte Linienprofil zeigt nach durchgeführter Korrektur und Entzerrung für die geringere Wachstumstemperatur einen Wert für die laterale Gitterkonstante von $a_{||,200^\circ\text{C}} = 4,132 \pm 0,010 \text{ \AA}$ bei RT.

In Abb. 4.15b) ist ein AFM-Bild eines mit 12 QL vergleichbar dünnen Films zu sehen, der unter identischen Bedingungen gewachsen wurde. Obwohl das LEED-Bild offensichtlich eine kristalline und epitaktische Ordnung offenbart, zeigt das AFM-Bild eine recht hohe Dichte an quasi-eindimensionalen, nadelförmigen Strukturen auf der Oberfläche. Diese Nano-*Nadeln* entstehen durch den hohen Se-Überschuss, unter dem die Filme gewachsen werden und wurden bereits in der Literatur beobachtet [172, 218]. Obwohl die Anzahl der Nadeln recht hoch ist, sind diese nur wenige nm hoch, sodass eine *root mean square* (RMS) Rauigkeit von etwa $RMS = 1,6\text{ nm}$ gemessen wurde.

Durch eine Erhöhung der Schichtdicke zu 70 QL wachsen auch die Se-Nadeln zu größeren Strukturen zusammen, während ihre Dichte abnimmt. Das zugehörige AFM-Bild ist in Abb. 4.15c) dargestellt. Da die Se-Nadeln zusätzlich im Mittel an Höhe zugenommen haben, wurde an der Stelle die Graustufen-z-Skalierung angepasst. Der ermittelte Wert für die Rauigkeit beträgt $RMS = 5,64\text{ nm}$. Durch die verringerte Dichte der Se-Nadeln sind hier nun jedoch flache Bereiche mit atomar glatten Terrassen von etwa 500 nm Breite zu finden. Bei genauer Betrachtung des LEED-Bildes aus Panel a) ist eine schwache Antisymmetrie in der Intensitätsverteilung der Hauptreflexe zu erkennen. Dies deutet auf eine ungleichmäßig verteilte Anzahl an um 180° rotierten Domänen hin, was auch im AFM-Bild zu erkennen ist.

Eine Erhöhung der Wachstumstemperatur zu $T = 250^\circ\text{C}$ führt, wie bereits bekannt, zu einer Zunahme der lateralen Gitterkonstante. Abbildung 4.15d) zeigt ein SPA-LEED-Bild eines bei dieser Temperatur gewachsenen 6 QL dicken Films. Das dargestellte Linienprofil lässt auf eine laterale Gitterkonstante von $a_{||,250^\circ\text{C}} = 4,136 \pm 0,01 \text{ \AA}$ schließen, was erneut die Ergebnisse aus Kap. 4.2.2 bestätigt und sehr gut in den in Panel g) dargestellten Verlauf passt. Aus der Abnahme der *FWHM* von $0,11 \text{ \AA}^{-1}$ zu $0,07 \text{ \AA}^{-1}$ lässt sich darauf schließen, dass die Facettengröße mit steigender Temperatur zunimmt.

Ein entsprechendes AFM-Bild ist in Abbildung 4.15e) zu sehen. Die vormals quasi-1D Nadeln sind zusammengelaufen und weisen eine oberflächenminimierte, 2D-inselartige Struktur auf. Die mittlere Höhe dieser Inseln ist geringfügig höher, als es bei $T = 200^\circ\text{C}$ der Fall war. Die Rauigkeit ist mit $RMS = 1,69\text{ nm}$ jedoch nahezu identisch. Wird die Schichtdicke erhöht, so ist im direkten Vergleich zur geringeren Wachstumstemperatur eine deutliche Änderung sichtbar. Das AFM-Bild eines 80 QL dicken Films ist in Abb. 4.15f) dargestellt. Die erkennbaren, inselförmigen Strukturen sind nochmals deutlich reduziert, da überschüssiges Se bei dieser Temperatur leichter abdampfen kann. Die Strukturen zeigen im Vergleich zur geringen Wachstumstemperatur zwar ebenfalls eine leicht größere Höhe, jedoch ist der RMS-Wert an dieser Stelle mit $RMS = 2,79\text{ nm}$ auf fast 50 % gesunken. Der Film ist deutlich glatter und das Lage-für-Lage-Wachstum ist an der geringen Anzahl

an Höherebenen zu erkennen, die sich jeweils um 1 QL Höhe unterscheiden. Auffällig ist, dass die meisten der erkennbaren dreieckigen Strukturen im Bild nach unten zeigen. Nur etwa $10 \pm 5\%$ des Films zeigen Zwillingsdomänen, die um 180° gedreht sind.

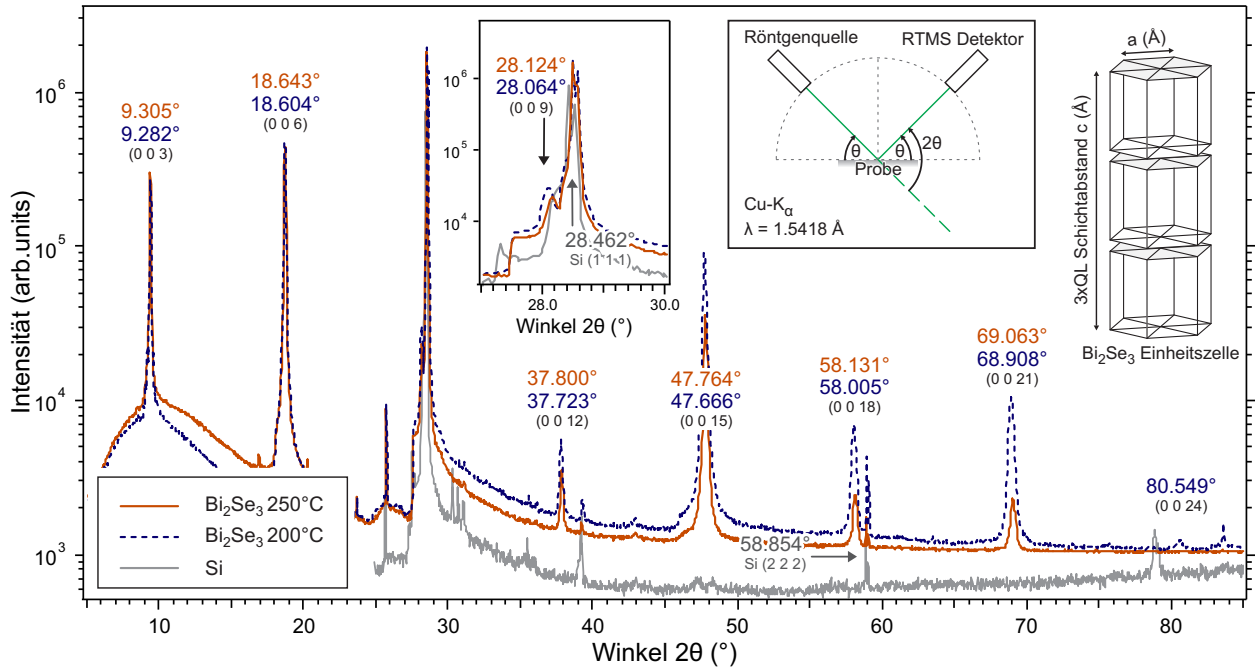


Abbildung 4.16: $\theta - 2\theta$ XRD-Röntgenmessung (Beugungsgeometrie im Inset dargestellt) des 70 QL dicken Bi_2Se_3 -Films, der bei $T = 200^\circ\text{C}$ gewachsen wurde (blau gestrichelt) und des 80 QL dicken Bi_2Se_3 -Films, der bei $T = 250^\circ\text{C}$ gewachsen wurde (in rot dargestellt). Die Intensitätsmaxima sind mit Beugungs-Ordnung und durch Lorentzfits bestimmten Beugungswinkeln indiziert. Als Kalibration der Messungen wurde ein polykristalliner Si-Film vermessen (in grau dargestellt). Abbildung übernommen aus der eigenen Publikation [215].

Um die Volumenstruktur und den Gesamt-Verspannungszustand der gewachsenen Bi_2Se_3 -Filme genauer bestimmen zu können, wurden Röntgendiffraktometrie-Messungen entlang der (00)-Stange in $\theta - 2\theta$ -Geometrie durchgeführt. Vermessen wurden die beiden in Abb. 4.15c) und f) dargestellten 70 QL und 80 QL dicken Filme, die bei $T = 200^\circ\text{C}$ bzw. $T = 250^\circ\text{C}$ gewachsen wurden. Weiterhin wurde eine reine, polykristalline Si-Probe vermessen. Die Ergebnisse und eine Skizze der Scan-Geometrie sind in Abb. 4.16 gezeigt. Das Diffraktogramm der Si-Probe ist in grau dargestellt und weist sehr scharfe Si(111)- und Si(222)-Reflexe auf. Diese Si-Reflexpositionen wurden genutzt, um die 2θ -Achse über die, aus den Verschiebungen der gemessenen und der zu erwartenden Si-Reflexpositionen berechnete, lineare Korrekturfunktion $\Delta\theta(\theta) = 0,001007 \cdot \theta - 0,0227402^\circ$ zu kalibrieren. Die dunkelblau gestrichelte Linie zeigt die Messung des 70 QL dicken Films, der bei $T = 200^\circ\text{C}$ gewachsen wurde, die rote Linie zeigt das Profil für die bei $T = 250^\circ\text{C}$ gewachsene Probe. Beide Messungen weisen im Vergleich zur Si-Probe eine ganze Reihe an zusätzlichen Reflexen auf, die den $n \times (003)$ Bragg-Bedingungen des $\text{Bi}_2\text{Se}_3(001)$ -Films zugeordnet werden können.

Die aus den Diffraktogrammen gewonnenen Daten sind in Tabelle 4.3 zusammenfassend dargestellt. Zu sehen sind jeweils für $T = 200^\circ\text{C}$ und $T = 250^\circ\text{C}$ die mit Hilfe der Si-Probe korrigierten, gemessenen Braggwinkel für Bi_2Se_3 und die daraus ermittelten Werte für die vertikale Gitterkonstante $c(\text{\AA})$ als Funktion der Ordnung. Zur Berechnung des Schichtabstandes wurde die Bragg-Gleichung $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$ verwendet, wobei $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ die verwendete Röntgenwellenlänge ist.

Neben dem berechneten Schichtabstand wurde auch der vertikale Impulsübertrag $k_\perp(\text{\AA}^{-1})$ und die Bragg-Reflex-HWB $\Delta k_\perp(\text{\AA}^{-1})$ für die ermittelten Reflexpositionen berechnet.

	Ordnung n	Ebene	$2\theta_{\text{Bi}_2\text{Se}_3, 200^\circ\text{C}}(^{\circ})$	$c_{200^\circ\text{C}}(\text{\AA})$	$k_{\perp, 200^\circ\text{C}}(\text{\AA}^{-1})$	$\Delta k_{\perp, 200^\circ\text{C}}(\text{\AA}^{-1})$
$T=200^\circ\text{C}$	1	(0 0 3)	9,2822	28,5822	0,6595	0,00699
	2	(0 0 6)	18,604	28,6158	1,3174	0,00744
	3	(0 0 9)	28,0635	28,6155	1,9762	0,01502
	4	(0 0 12)	37,7232	28,6151	2,6349	0,01247
	5	(0 0 15)	47,6662	28,6173	3,2934	0,01553
	6	(0 0 18)	58,0046	28,6199	3,9517	0,02040
	7	(0 0 21)	68,9076	28,6154	4,6111	0,02398
	8	(0 0 24)	80,5493	28,6202	5,2689	0,03525
	Ordnung n	Ebene	$2\theta_{\text{Bi}_2\text{Se}_3, 250^\circ\text{C}}(^{\circ})$	$c_{250^\circ\text{C}}(\text{\AA})$	$k_{\perp, 250^\circ\text{C}}(\text{\AA}^{-1})$	$\Delta k_{\perp, 250^\circ\text{C}}(\text{\AA}^{-1})$
$T=250^\circ\text{C}$	1	(0 0 3)	9,305	28,5122	0,6611	0,00645
	2	(0 0 6)	18,643	28,5564	1,3202	0,00787
	3	(0 0 9)	28,1234	28,5556	1,9803	0,01889
	4	(0 0 12)	37,8003	28,5589	2,6401	0,01381
	5	(0 0 15)	47,7643	28,5619	3,2998	0,01498
	6	(0 0 18)	58,1308	28,5632	3,9596	0,01782
	7	(0 0 21)	69,0628	28,559	4,6202	0,02497

Tabelle 4.3: Auflistung der aus den in Abb. 4.16 dargestellten Diffraktogrammen gewonnenen Ergebnisse. Oben: Ergebnisse der bei $T = 200^\circ\text{C}$ gewachsenen Probe. Unten Ergebnisse der bei $T = 250^\circ\text{C}$ gewachsenen Probe. Alle angegebenen Werte sind mit Hilfe der ebenfalls vermessenen polykristallinen Si-Probe korrigiert.

Wie in Kap. 3.6 beschrieben, liegt die vom Hersteller angegebene Genauigkeit der Winkelauflösung bei $\theta = 0,0001^\circ$. Selbst bei der Annahme, dass die Unsicherheit in der Winkelauflösung um eine Größenordnung schlechter sei, sind die in Tab. 4.1 gemachten Angaben der Nachkommastellen dennoch gerechtfertigt, da die jeweiligen Winkelpositionen durch Fits der Kurven auf jeweils mehr als 10 Messwerten beruhen und die Fit-Unsicherheit unterhalb der Winkelauflösung liegt. Da es an dieser Stelle um die Bestimmung der vertikalen Bi₂Se₃-Gitterkonstante geht, wird eine Einzelabweichung von einem Literaturwert weder aufgeführt, noch diskutiert.

Die Umrechnung vom Winkel in einen Impulsübertrag k_{\perp} geschieht über die Kenntnis der verwendeten Wellenlänge und des Einfallswinkels:

$$k_{\perp} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right). \quad (4.1)$$

Zur folgenden Bestimmung der HWB der Bragg-Reflexe in $\Delta k(\text{\AA}^{-1})$ wird eine simple Näherung verwendet: Unter der Annahme, dass sich der Winkelbereich zwischen zwei aufeinander folgenden Bi₂Se₃-Bragg-Reflexen linear und nicht verzerrt verhält, wird der Abstand zweier aufeinander folgenden Bragg-Reflexen genutzt, um die über diesen bekannten Wert für die Schichtdicke mit der HWB der Reflexe in Verbindung zu bringen:

$$\Delta k_{\perp_n} = \frac{FWHM}{k_{\perp_n} - k_{\perp_{n-1}}} \cdot \frac{2\pi}{c/3}. \quad (4.2)$$

Die Verwendung von $c/3$ zur Skalierung ist nötig, da das System in Einheiten von QL statt seinem Einheitszellenschichtabstand c wächst.

Abbildung 4.17a) stellt diese Ergebnisse aus Tab. 4.3 noch einmal graphisch dar. Aufgetragen ist hier der vertikale Schichtabstand $c(\text{\AA})$ als Funktion des Impulsübertrags k_{\perp} . Für die Messung bei $T = 200^{\circ}\text{C}$ wurde ein mittlerer Wert für den Schichtabstand von $c_{200^{\circ}\text{C}} = 28,617 \pm 0,002 \text{\AA}$ ermittelt, der in sehr guter Übereinstimmung mit den in der Literatur [8, 168, 178–189] zu findenden und in Abb. 4.18 dargestellten Werten ist. Da der (003)- Bi_2Se_3 -Reflex sehr stark von dem dominanten Si-Reflex beeinflusst wird, kann dies eine Erklärung für die starke Abweichung des aus dem ersten Winkel bestimmten Wertes für den Schichtabstand sein. Alle anderen Werte liegen im Rahmen der Messgenauigkeit sehr dicht beieinander, wodurch der geringe Fehler in der Mittlung der Einzelwerte von nur $\pm 0,002 \text{\AA}$ zustande kommt. Für den Film, der bei der höheren Wachstumstemperatur erzeugt wurde, ist ein identisches Verhalten zu beobachten. Der erste Wert für den Schichtabstand liegt weit außerhalb der anderen Messwerte und wurde daher beim Fit nicht berücksichtigt.

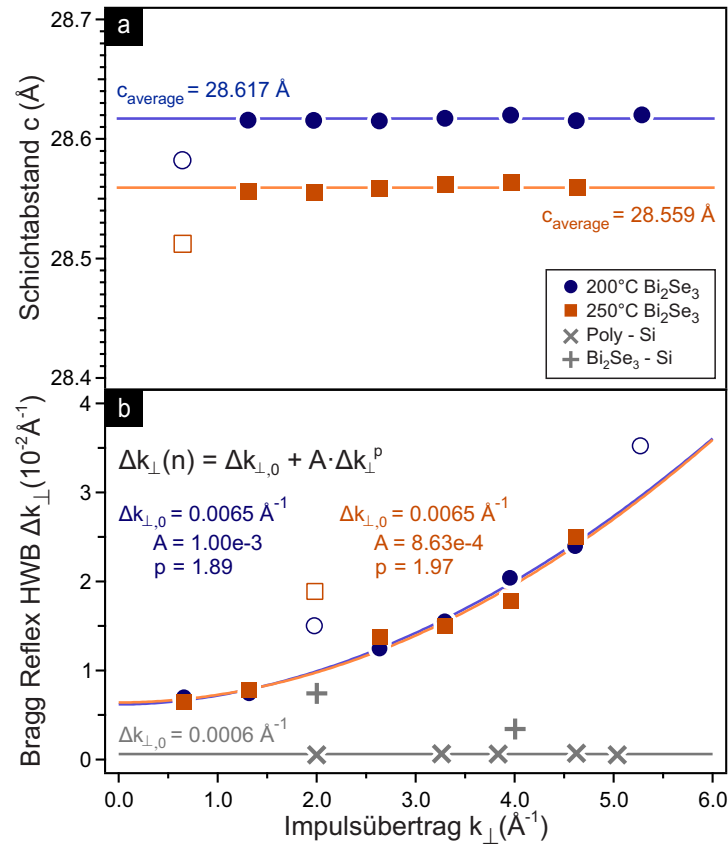


Abbildung 4.17: a) Werte für den vertikalen Schichtabstand c , berechnet aus dem Impulsübertrag k_{\perp} der zugehörigen Bragg-Reflexe der XRD-Messung aus Abb. 4.16. Kreise: Wachstumstemperatur $T = 200^{\circ}\text{C}$, Quadrate: $T = 250^{\circ}\text{C}$. Die offenen Marker wurden vom Fit ausgeschlossen, da sie mit dem intensiven Si(111)-Reflex überlappen. b) Bragg-Reflex-HWB Δk_{\perp} in \AA^{-1} als Funktion des vertikalen Impulsübertrags k_{\perp} . Die HWB der Reflexe des Si(111)-Substrats sind mit grauen + Zeichen markiert, die HWB der polykristallinen Si-Probe sind mit \times markiert und stellen die minimal erreichbare, instrumentelle Auflösung dar. Abbildung übernommen aus der eigenen Publikation [215].

Im Gegensatz zu der beobachteten Zunahme der lateralen Gitterkonstante a_{\parallel} mit steigender Temperatur, ist für die vertikale Gitterkonstante, den Schichtabstand c , das entgegengesetzte Verhalten zu beobachten. Der Wert für die höhere Wachstumstemperatur ist, wie in Abb. 4.17 dargestellt, mit $c = 28,559 \text{\AA}$ geringer. Diese Verspannung des Schichtabstandes c um $\epsilon_{\perp} = -0,18 \pm 0,02 \%$ tritt also gleichzeitig mit der Verspannung der lateralen Gitterkonstante a um $\epsilon_{\parallel} = 0,10 \pm 0,25 \%$ auf. Ein solches Verhalten ist durch eine tetragonale Verzerrung von verspannten Filmen zu erklären - das Material versucht das Volumen der 3D-Einheitszelle zu erhalten. Da die Verspannung

ϵ_{\perp} fast doppelt so groß ist wie $-\epsilon_{\parallel}$, ist davon auszugehen, dass die Abnahme des Schichtabstands c die treibende Kraft für die Zunahme der lateralen Gitterkonstante a ist. Die geringe Zunahme der lateralen Gitterkonstante a ist in guter Übereinstimmung mit der zuvor gemachten Aussage, dass der Bi_2Se_3 -Film durch die schwache, nicht gerichtete van-der-Waals-Bindung auf dem $\text{Si}(111)$ -Substrat gleiten kann. Die Abnahme des Schichtabstandes c mit zunehmender Temperatur kann der Zunahme an Defekten im Film zugesprochen werden. Gesondert zu erwähnen ist hierbei der Anstieg der Se-Fehlstellen, der mit höherer Wachstumstemperatur beobachtet wird [219, 220] und deren Dichte sehr hoch werden kann. WANG ET AL. benötigen ein Ca- Dotier Level von 1,2%, um die Se-Fehlstellen zu kompensieren [221].

Neben der Bestimmung des vertikalen Schichtabstandes c lassen die Messungen jedoch noch weitere Auswertungen zu. Abbildung 4.17b) stellt die Änderung der HWB der Bragg-Reflexe Δk_{\perp} (\AA^{-1}) als Funktion der Beugungsordnung bzw. des vertikalen Impulsübertrags k_{\perp} dar. Auch hier sind durch den starken Überlapp mit den Si-Reflexen Ausreißer in den Datenpunkten zu erkennen. Diese sind mit nicht ausgefüllten Markern gekennzeichnet und wurden vom Fit ausgeschlossen. Die + Marker zeigen die HWB der beiden Si-Reflexe, die in den dargestellten Messungen ebenfalls mit ausgewertet wurden. Die HWB der gesondert vermessenen polykristallinen Si-Probe sind mit \times Markern dargestellt und weisen mit einem mittleren Wert von $\Delta k_{\perp} = 0,0006 \text{ \AA}^{-1}$ das instrumentelle Limit dieser Methode auf. Dieser Wert wurde als instrumentelle Verbreiterung als Untergrund von den anderen Werten abgezogen.

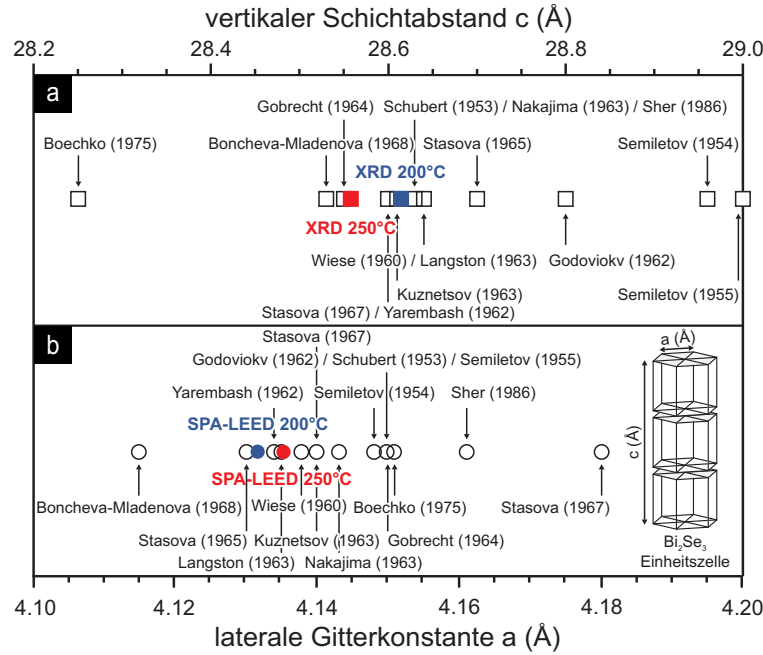


Abbildung 4.18: Überblick der Literaturwerte für den vertikalen Schichtabstand $c(\text{\AA})$ (a)) und die laterale Gitterkonstante $a(\text{\AA})$ (b)) der Bi_2Se_3 -Einheitszelle. Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse für diese Werte sind entsprechend in a) als Quadrate und in b) als Kreise dargestellt. Die Wachstumstemperatur von $T = 200^\circ\text{C}$ und $T = 250^\circ\text{C}$ ist in blau bzw. in rot dargestellt. Abbildung übernommen aus der eigenen Publikation [215].

Für beide Wachstumstemperaturen ist ein ähnliches Verhalten, ein signifikanter parabolischer Anstieg der HWB, zu erkennen. Der aus dem Fit bestimmte y-Achsenabschnitt $\Delta k_{\perp,0}$ ist in diesem Fall durch die endliche Schichtdicke des Systems bestimmt. Aus dem Wert dieses Achsenabschnitts von $\Delta k_{\perp,0} = 0,65 \pm 0,05 \times 10^{-2} \text{ \AA}$ folgt eine Schichtdicke von etwa 80–90 nm, was sehr gut mit den aus der Verdampferkalibration bestimmten und erwarteten Werten aus Abb. 4.15 übereinstimmt. Näheres zur Schichtdickenbestimmung ist in Kap. 4.4.1 zu finden.

Bei der Zunahme der HWB Δk_{\perp} als Funktion des vertikalen Impulsübertrags k_{\perp} ist die parabolische Form nochmals gesondert zu erwähnen. Läge eine inhomogene Verspannung im Film vor, so wäre eine lineare Zunahme von Δk_{\perp} zu erwarten [222]. Der parabolische Verlauf kann jedoch durch eine zufällige Abfolge von Stapelfehlern, beschrieben durch eine Markow Kette [223], innerhalb des Films erklärt werden. Dies bedeutet, dass die langreichweitige Ordnung entlang der Oberflächen-Normalen aufgehoben ist, während lokal die Einheitszellenordnung weiterhin erhalten ist, wodurch eine parabolische Zunahme der HWB verursacht wird [224]. Solch ein Verhalten wurde ebenfalls schon bei zufälliger Unordnung des Schichtabstands in 1D-parakristallinen Materialien gefunden [225], die eine solche Verletzung der Fernordnung aufweisen. Jedoch bleibt zu erwähnen, dass dieser Effekt nicht die Abnahme des Schichtabstands c mit Zunahme der Wachstumstemperatur erklären kann, da der parabolische Verlauf für beide Temperaturen annähernd identisch ist.

4.4.1 Verifikation der Schichtdicken

Die in diesem Kapitel angegebenen Schichtdicken der epitaktisch gewachsenen Bi_2Se_3 -Schichten sind in erster Linie durch die durchgeführte Verdampferkalibration festgelegt. Anhand der bspw. in Abb. 4.14 dargestellten Zusammenhänge kann durch die Wahl des Bi-Flusses über die Zeitdauer des Aufdampfens die Schichtdicke festgelegt werden. Diese Kalibrationsmessungen wurden regelmäßig nach dem Befüllen des Se-Verdampfers wiederholt und so identische Bedingungen sichergestellt.

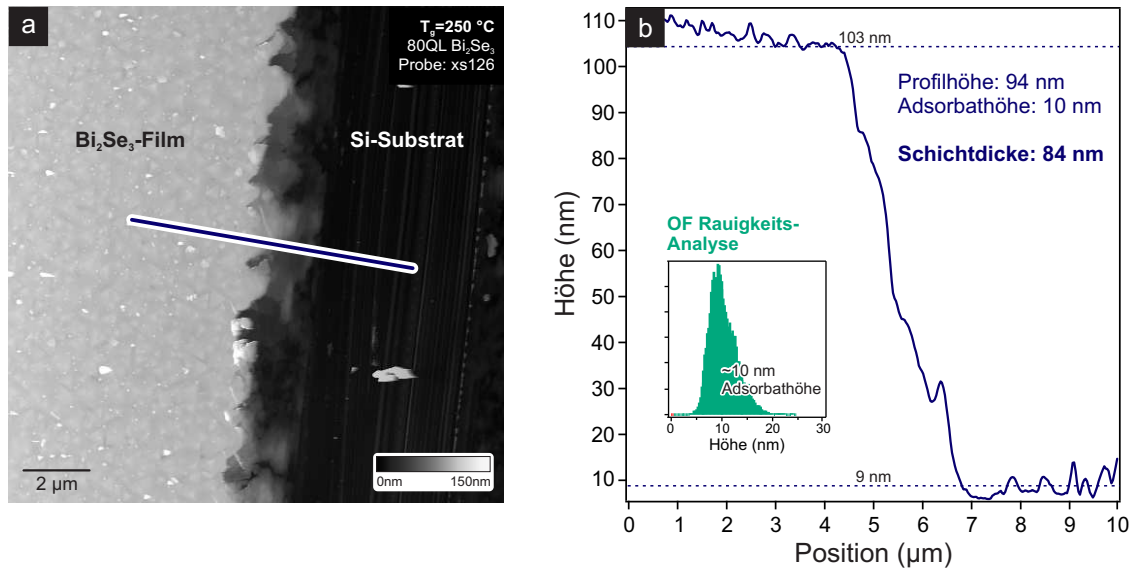


Abbildung 4.19: a) AFM-Bild bei RT der bei $T = 250^\circ\text{C}$ gewachsenen, in Abb. 4.15f) dargestellten 80 QL dicken Bi_2Se_3 -Schicht. Links in hell zu sehen: der Bi_2Se_3 -Film, rechts in dunkel: das durch einen Kratzer sichtbare Si-Substrat. b) Linienprofil entlang der in a) blau markierten Linie, gemittelt über 10 Pixel. Das Profil zeigt eine Höhe von 94 nm, was unter Berücksichtigung der durchschnittlichen Adsorbathöhe von 10 nm eine Schichtdicke von 84 nm bedeutet.

Unabhängig davon wurden zwei weitere Verfahren zur nachträglichen Bestimmung der aufgetragenen Schichtdicke verwendet. Zum einen wurde AFM genutzt um die Schichtdicke zu bestimmen. Dazu wurde ein gewachsener Bi_2Se_3 -Film mit einer Rasierklinge angekratzt und anschließend im AFM die Schichtdicke bestimmt. Dieses Verfahren funktioniert daher zuverlässig, da die Rasierklinge das Si-Substrat aufgrund dessen Härte bei vorsichtigem Druck nicht beschädigt, was ebenfalls überprüft wurde. Zum anderen wurde als zweites unabhängiges Verfahren ein DEKTAK XT Profilometer der Firma BRUKER verwendet, um die Höhe der aufgedampften Schicht zu bestimmen. Beide Methoden wurden *ex-situ* durchgeführt. Allerdings ist anhand der in Kap. 4.2.4 vorgestell-

ten Ergebnisse davon auszugehen, dass maximal die Oberfläche des Films mit einer Oxidschicht bedeckt wird. Eine Oxidation hat daher auf die absolute Schichtdicke kaum einen Einfluss und ist im Rahmen der Messgenauigkeit beider Verfahren vernachlässigbar.

Die AFM-Messung zur Schichtdickenbestimmung ist in Abb. 4.19 dargestellt. Der helle Teil links im Bild zeigt den gewachsenen Bi_2Se_3 -Film, rechts ist dunkel das Si-Substrat zu sehen. In blau ist das aus dem Bild extrahierte Linienprofil zu sehen, das in Abb. 4.19b) gezeigt ist. Das Profil weist eine Schichtdicke von 94 nm auf, was unter Berücksichtigung der durchschnittlichen Adsorbathöhe von 10 nm zu einer Schichtdicke von etwa 84 nm führt.

Die Bestimmung der Schichtdicke mittels AFM bei RT liefert einen Wert von 84 nm, statt der über die Verdampferkalibration bestimmten 76 nm, was 80 QL entspricht. Die Abweichung kann durch zwei Faktoren erklärt werden: Erstens dauert die Erzeugung solch dicker Filme recht lang, was dazu führen kann, dass die Verdampfer erst innerhalb der 5 h Epitaxie thermalisieren. Auch wenn vor jedem Schichtwachstum darauf geachtet wurde, dass die Verdampfer lang genug thermalisierten, kann dies durchaus noch zu einer Verschiebung der Schichtdicke führen. Weiterhin wurde nach der Präparation solch dicker Filme festgestellt, dass eine enorme Menge an Se verbraucht wurde. Somit wird die Wachstumsrate durch eine kontinuierliche Änderung des Flussverhältnisses sicherlich mit der Zeit abnehmen, was zu der leicht geringeren Schichtdicke führen kann. Zum zweiten muss die Rauigkeit der Oberfläche berücksichtigt werden. Wie in Abb. 4.15f) bereits ersichtlich, laufen die Se-Überschüsse auf der Oberfläche bei dieser Temperatur zu Inseln mit etwa 10 nm Höhe zusammen. Diese durchschnittliche Inselhöhe muss berücksichtigt werden.

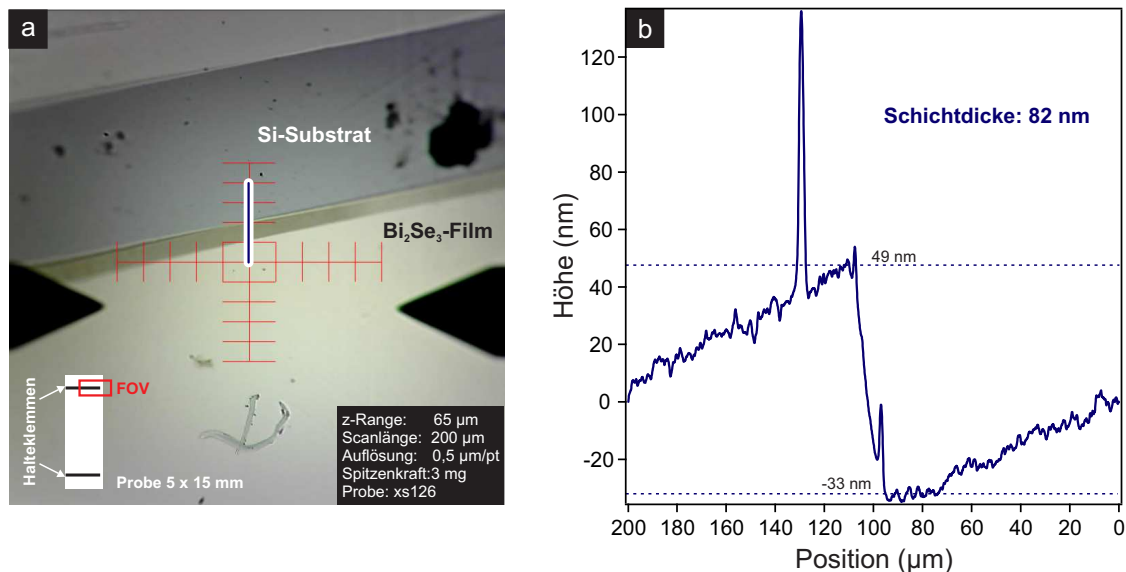


Abbildung 4.20: Bestimmung der Schichtdicke mit dem DEKTAK XT Profilometer. a) Lichtmikroskop-Aufnahme der Bi_2Se_3 -Probe, die bei $T = 250^\circ\text{C}$ gewachsen wurde. Links unten: Skizze der Probe mit Markierung des dargestellten Ausschnitts. Blau markiert: Der Bereich des Linienprofils. b) Das gewonnene Profil. Links der mit Bi_2Se_3 bewachsene Bereich, rechts der abgeschattete Bereich des Si-Substrats.

Neben der Bestätigung der Verdampferkalibration durch die AFM-Messungen zeigt auch die Auswertung der DEKTAK-Daten eine Schichtdicke von etwa 82 nm. Bei dieser Methode wird eine kleine Metallspitze über die Oberfläche gezogen, die mit einem zwar geringen, aber dennoch nicht vernachlässigbaren Gewicht von 3,5 mg auf die Oberfläche drückt. Daher ist an dieser Stelle davon auszugehen, dass hierdurch die sich an der Oberfläche befindlichen Se Überschüsse evtl. herunter gekratzt worden sind. Dies erklärt die geringere Profildicke im Vergleich zur AFM-Messung, sodass der hierdurch ermittelte Wert von 82 nm direkt als Schichtdicke interpretiert werden kann.

Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde eine Eigenheit der Proben und Messgeometrie an der Apparatur Quantum ausgenutzt. Die verwendeten Proben haben stets eine Größe von etwa $5 \times 15 \text{ mm}$ und wurden mit kleinen Molybdänklemmen auf dem Probenhalter festgehalten. Bei der Epitaxie der Bi_2Se_3 -Filme haben diese Klemmen einen kleinen Bereich des Si-Substrats abgeschattet, sodass an der Schattenkante ein klarer Übergang zwischen dem aufgewachsenen Film und dem Si-Substrat zu erkennen ist. Abbildung 4.20a) zeigt eine Lichtmikroskop-Aufnahme dieser Stelle. Links unten im Bild ist die Probengeometrie skizziert und der dargestellte Bereich ist rot markiert. Das in Panel b) dargestellte Profil entlang der blau markierten Linie zeigt auf einer Länge von $200 \mu\text{m}$ den Übergang des gewachsenen Films zum Si-Substrat an der Schattenkante. Die durch diese Messung bestimmte Schichtdicke liegt, wie bereits erwähnt, mit 82 nm ebenfalls leicht oberhalb der, über die Verdampferkalibration berechneten, Schichtdicke von etwa 74 nm bzw. 80 QL . Auch die Auswertung der XRD-Messungen (Abb. 4.18) liefert eine Schichtdicke von $80 - 90 \text{ nm}$. Daher scheint die Annahme eines nicht linearen Verhaltens der Verdampfer mit der Zeit bestätigt. Für Filme solch hoher Schichtdicke ist diese geringe Abweichung vernachlässigbar und für dünne Filme stimmt die Verdampferkalibration sehr gut, wie an den Messungen aus Abb. 4.14 zu sehen ist.

4.5 Bestimmung der Oberflächen-Debye-Temperatur

Zur Auswertung der Oberflächen-Debye-Temperatur T_{Debye} wird Gl. (1.27) verwendet. Die Software IGOR verwendet für den exponentiellen Fit folgende Funktion:

$$f(x) = A \cdot e^{-\tau \cdot x}. \quad (4.3)$$

Wird nun die Temperaturabhängigkeit der Reflexintensität, wie beispielsweise in Abb. 4.21b) dargestellt, durch den Debye-Waller-Effekt beschrieben, so gilt:

$$\frac{|\vec{K}|^2 \hbar^2}{m \cdot k_B T_{\text{Debye}}^2} = \tau \quad (4.4)$$

und damit folgt für die Oberflächen-Debye-Temperatur T_{Debye} :

$$T_{\text{Debye}} = \frac{|\vec{K}| \cdot \hbar}{\sqrt{m \cdot k_B \cdot \tau}}. \quad (4.5)$$

Bei der hier verwendeten Methode der Beugung langsamer Elektronen ist der Einfallswinkel auf die Probe, bei Messung der Temperaturabhängigkeit der Reflexintensität des Zentralspots, nahezu senkrecht. In guter Näherung lässt sich also der gesamte Impulsübertrag durch den senkrechten Impulsübertrag beschreiben: $|\vec{K}| \approx k_{\perp}$. Weiterhin wird hier in Gl. (4.6) für typische Einfallswinkel $\vartheta < 3^\circ$ $\cos(\vartheta) \approx 1$ genähert. Mit Gl. (1.12) folgt:

$$k_{\perp} = \frac{S \cdot 2\pi}{d} \quad (4.6)$$

$$= 4\pi \cos(\vartheta) \sqrt{\frac{E}{150.4 \text{ eV}}} \quad (4.7)$$

$$= 4\pi \sqrt{\frac{E}{150.4 \text{ eV}}} \quad (4.8)$$

Durch Verwendung von Gl. (4.8) und Einsetzen von $|\vec{K}|$ in Gl. (4.5) ergibt sich eine Rechenvorschrift zur Berechnung der Debye-Temperatur T_{Debye} als Funktion des Igor-Fitparameters τ :

$$T_{\text{Debye}} = \sqrt{\frac{E}{150.4 \text{ eV}}} \frac{2h}{10^{-10} \sqrt{m \cdot k_B \cdot \tau}}. \quad (4.9)$$

Um durch die Verwendung der Streuphase S korrekte Einheiten zu haben, muss Gl. 4.9 noch der Faktor 10^{-10} m hinzugefügt werden. Der Wert m ist an dieser Stelle die mittlere Masse $m = \frac{2 \cdot m_{\text{Bi}} + 3 \cdot m_{\text{Se}}}{5}$, mit $m_{\text{Bi}} = 208,98 \text{ u}$ und $m_{\text{Se}} = 78.96 \text{ u}$. Hier wird eine Mittlung der Massen verwendet, da bei der Herleitung von Gl. 1.27 das schwingende Gitter als einzelner harmonischer Oszillator angenommen wurde. Es wird weiterhin angenommen, das Bi und Se hier gleichermaßen zur akustischen Streuung beitragen. Da es in der Literatur unterschiedliche Ansätze zur Bestimmung der Debye-Temperatur gibt, sind in Abb. 4.22 alle erhaltenen Fitparameter der Fitfunktion Gl. 4.3 eingetragen, sodass diese ggf. auf ein anderes Modell zur Bestimmung der Debye-Temperatur angewendet werden können.

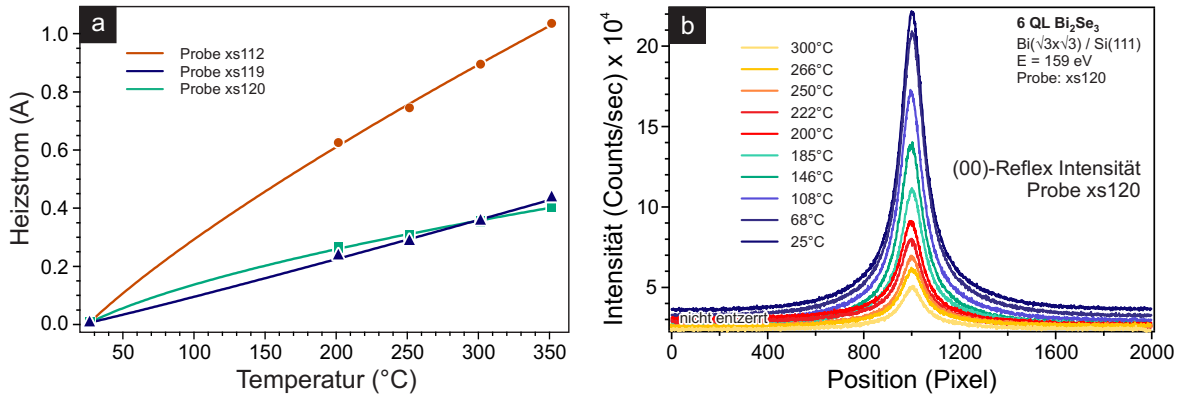


Abbildung 4.21: a) Kalibrationskurven zur Bestimmung des Probenstroms als Funktion der Temperatur für den Temperaturbereich von Raumtemperatur bis $T = 350^\circ\text{C}$ für die drei vermessenen Proben. Die Schichtdicke beträgt jeweils 6 QL. b) Mittels SPA-LEED in interner Geometrie gemessene Intensitätsprofile des (00)-Spots als Funktion der Proben temperatur, beispielhaft für eine Probe gezeigt. Die Elektronenenergie lag bei $E = 159 \text{ eV}$.

Zur Bestimmung der Oberflächen-Debye-Temperatur ist die Messung der Proben temperatur besonders wichtig. Da die Temperatur der Probe, wie bereits beschrieben, ausschließlich durch ein IR-Pyrometer bestimmt werden kann, ist die Messung von tiefen Temperaturen im Bereich von $T = 200^\circ\text{C}$ bis etwa $T = 300^\circ\text{C}$ schwierig. In diesem unteren Grenzbereich der Messmethode schwanken die bestimmten Werte der Proben temperatur um mehr als $\pm 10^\circ\text{C}$, sodass hier ein Mittelwert angenommen wurde. Besonders kritisch ist die Bestimmung von noch tieferen Temperaturen. Da mittels des Pyrometers für Temperaturen unterhalb $T = 200^\circ\text{C}$ keine Werte gemessen werden können, muss dieser Temperaturbereich durch Extrapolation genähert werden. Es wird aus den Werten für 200°C , 250°C , 300°C und 350°C mit der Information, dass die Probe ohne Heizstrom eine Temperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ hat, ein Verlauf der Funktion $I(T) = T_0 + A \cdot T^b$ extrapoliert. Dies ist in Abb. 4.21a) für die drei vermessenen Proben dargestellt. Die starke Abweichung der in rot dargestellten Probe im Vergleich zu den anderen beiden Proben ist in der größeren Probenabmessung begründet. Da diese Probe geringfügig breiter war, als die anderen beiden, hat diese einen anderen Flächenwiderstand und somit wird ein vergleichsweise höherer Strom benötigt. Alle drei Bi₂Se₃-Filme haben eine Schichtdicke von 6 QL und wurden unter identischen Bedingungen, bei $T = 250^\circ\text{C}$ gewachsen und bei $T_{\text{anneal}} = 250^\circ\text{C}$ für 14 h annealed.

Abbildung 4.21b) zeigt beispielhaft für die in grün dargestellte Probe die gemessenen Intensitätsprofile des (00)-Spots als Funktion der Probentemperatur. Durch den Debye-Waller-Effekt zeigen die Profile mit zunehmender Probentemperatur geringere Intensitäten. Zur genauen Bestimmung der Intensitäten wurden alle gemessenen Profile mit Lorenzfunktionen angefitet und dadurch die integrale Intensität bestimmt.

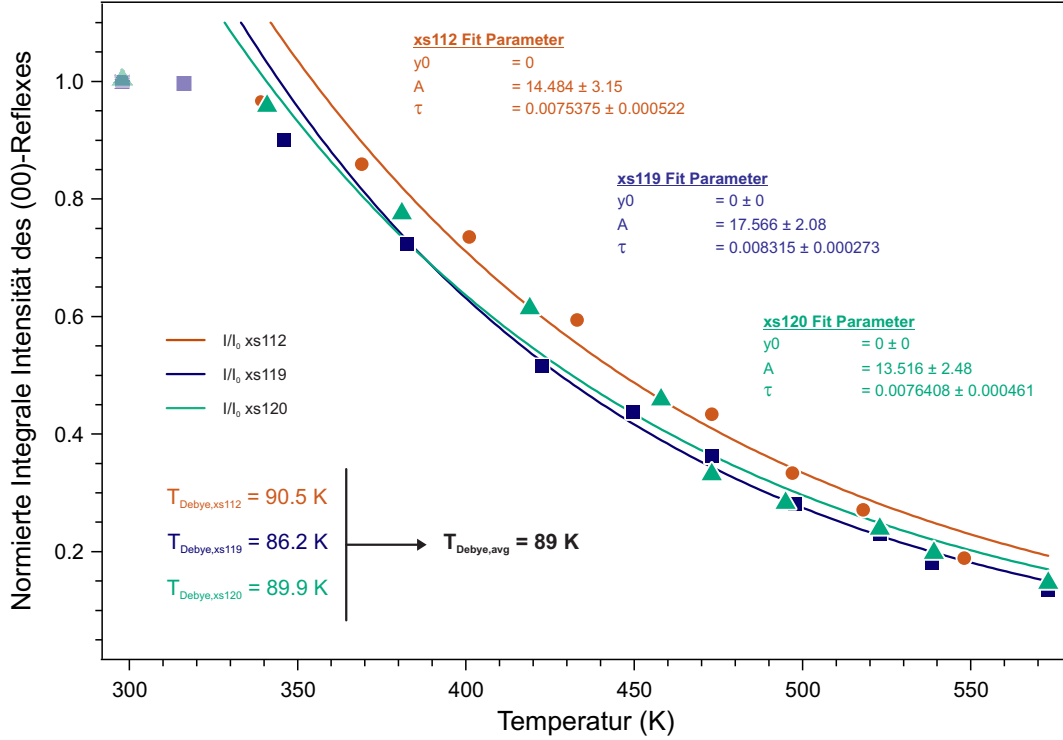


Abbildung 4.22: Verlauf der normierten integralen Reflexintensität des (00)-Reflexes als Funktion der Probentemperatur für die drei vermessenen Proben. Als Fitfunktion wurde Gl. 4.3 verwendet und die erhaltenen Fitparameter sind dargestellt. Mit Hilfe von Gl. 4.9 wurde aus dem gefitteten exponentiellen Verlauf der Abnahme der Reflexintensität, wie angegeben, die Oberflächen-Debye-Temperatur im Mittel zu $T_{\text{Debye}} = 89 \text{ K}$ bestimmt. Die ersten beiden (transparent dargestellten) Werte wurden vom Fit ausgeschlossen.

Die Auftragung der durch den Fit bestimmten integralen Intensitäten als Funktion der Probentemperatur für alle drei vermessenen Proben zeigt Abb. 4.22. Der Verlauf wurde entsprechend Gl. 4.3 angefitet und zeigt das erwartete exponentielle Verhalten. Auffällig ist, dass sich die Werte für sehr geringe Temperaturen nicht gut beschreiben lassen. Diese Abweichung liegt am stark nichtlinearen Verlauf der Probentemperatur. Aus diesem Grund wurden beim Fit die ersten beiden transparent dargestellten Werte nicht berücksichtigt. Im Wesentlichen ist jedoch für alle drei Proben ein, durch den Debye-Waller-Effekt bedingter, identischer Verlauf der Abnahme der Reflexintensität mit zunehmender Probentemperatur zu beobachten. Aus den Fitparametern wurde gemäß Gl. 4.9 die Oberflächen-Debye-Temperatur T_{Debye} für Bi_2Se_3 im Mittel zu

$$T_{\text{Debye,avg}} = 89 \text{ K} \pm 4 \text{ K} \quad (4.10)$$

bestimmt. Der Fehler ist durch die Unsicherheit der Temperaturmessung bei tiefen Temperaturen und durch Fitfehler bedingt.

In der Literatur wird zur Beschreibung der Debye-Temperatur häufig statt der Näherung der Energie eines harmonischen Oszillators die integrierte Energie der Debye-Zustandsdichte verwendet. Die so ermittelten Oberflächen-Debye-Temperaturen sind um einen Faktor $\sqrt{3}$ größer. Die

Literaturwerte für die Debye-Temperatur von Bi_2Se_3 sind nahezu vollständig Bestimmungen der Volumen-Debye-Temperatur [170, 226, 227] und sind daher durch die im Vergleich zur Oberfläche geringere Beweglichkeit der Kristallatome um einen Faktor $\sqrt{2}$ größer [228, 229]. Unter Beachtung dieser Differenz kann daher der hier bestimmte Wert für die Oberflächen-Debye-Temperatur bestätigt werden.

4.6 Charakterisierung der Substrat-Grenzschicht

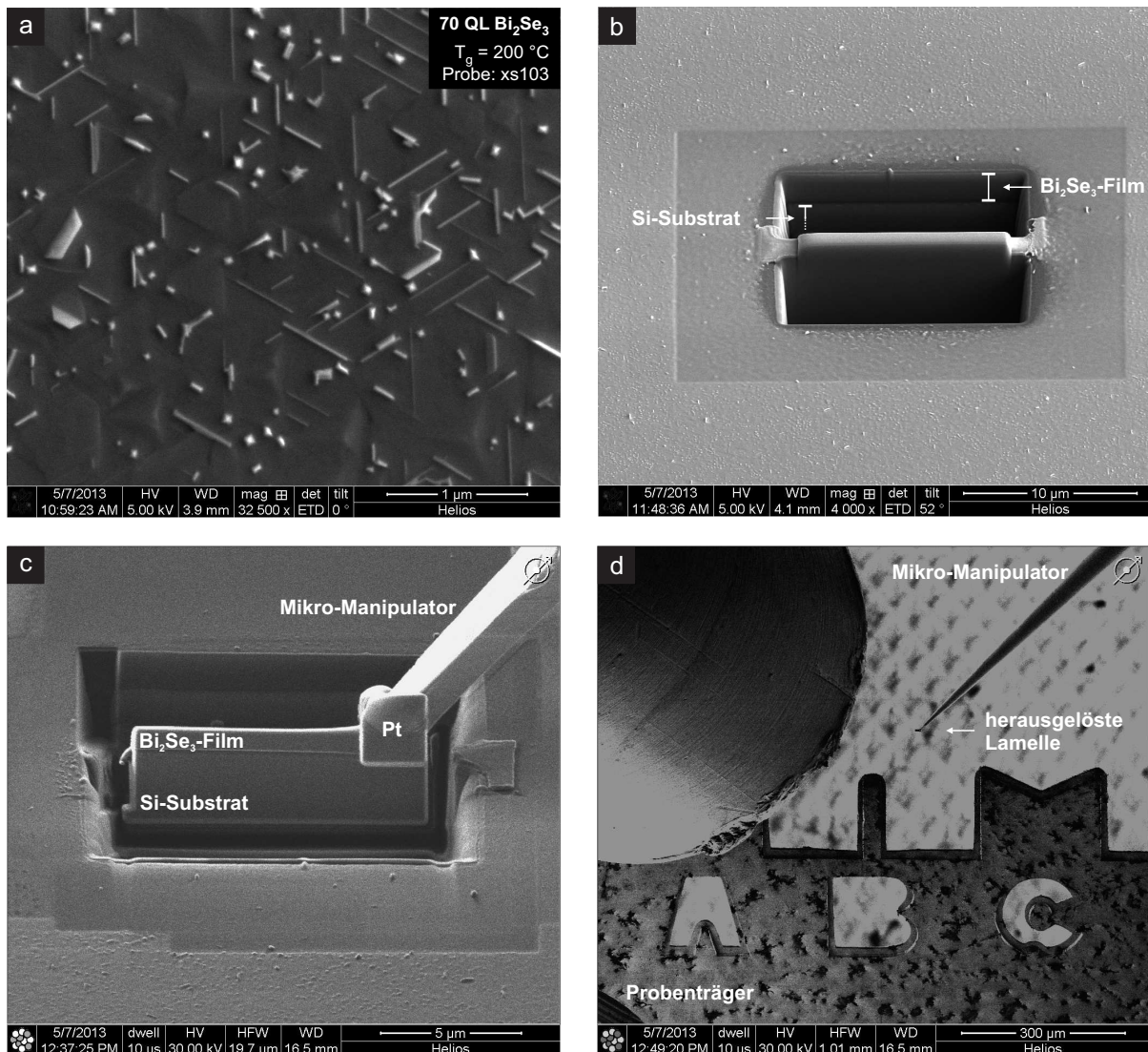


Abbildung 4.23: a) SEM-Aufnahme des 70 QL dicken Bi_2Se_3 -Films. Auf der Oberfläche sind die nadelartigen Se-Überschüsse zu erkennen. b) Seitenansicht der um die Lamelle herum geschnittenen Gräben. Es wird keilförmig um die Lamelle herum durch den Film hindurch bis tief ins Substrat geschnitten. c) Die Lamelle wird mit dem Mikro-Manipulator verbunden und anschließend aus der Oberfläche herausgelöst. d) Zum Transfer wird die Probe durch Pt-Abscheidung mit einem Probenträger verbunden.

Im Rahmen der zuvor vorgestellten Untersuchungen zum epitaktischen Wachstum von Bi_2Se_3 mittels SPA-LEED konnte gezeigt werden, dass bereits die erste QL auf einem $\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -rekonstruierten Substrat epitaktisch aufwächst. Als eindeutigen Beleg dafür ist Abb. 4.13c) zu sehen. Durch die Tatsache, dass bei einer Bedeckung von 0,5 QL sowohl Beugungsreflexe des Substrats, als auch der Bi_2Se_3 -Schicht zu sehen sind, muss ein Teil der Fläche mit kristallinem Bi_2Se_3 bedeckt sein,

während ein anderer Teil der Oberfläche völlig unbedeckt ist. Anhand dieses Beugungsexperiments ist eindeutig belegt, dass bereits die erste QL epitaktisch wächst. Es ist kein Indiz einer amorphen oder einer Se-Zwischenlage vorhanden. Im Gegensatz dazu wird in der Literatur von einer amorphen Zwischenschicht zwischen dem Bi_2Se_3 -Film und dem Si-Substrat berichtet [175, 177, 211, 230]. Diese Aussagen stützen sich auf Transmissions-Elektronen-Mikroskop (eng.: transmission electron microscope, TEM) -Messungen, die nachträglich an epitaktisch gewachsenen Filmen durchgeführt wurden.

Zur Charakterisierung der Grenzfläche wurden für die, für Messungen in Abb. 4.15 und Abb. 4.16 verwendeten, Bi_2Se_3 -Proben TEM-Untersuchungen durchgeführt. Hierzu wurden aus der Mitte der etwa 80 QL dicken Filme mit Hilfe einer FEI HELIOS NANOLAB 600 focussed ion beam (engl.: FIB) Apparatur durch den Beschuss mit Gallium-Ionen kleine Lamellen herausgeschnitten. Abbildung 4.23 zeigt SEM-Aufnahmen dieses Vorgangs. Panel a) zeigt die 70 QL dicke Ausgangsfläche mit den nadelförmigen Se-Überschüssen. Durch Ga-Ionen-Beschuss wurde eine keilförmige Lamelle bis tief in das Si-Substrat geschnitten. Abb. 4.23b) zeigt die von Gräben umringte Lamelle, an der Oberseite ist der Bi_2Se_3 -Film zu erkennen. Durch Platin-Deposition wurde die Lamelle an einen OMNIPROBE 100.7 Mikro-Manipulator montiert und aus dem Film herausgelöst, wie in Panel c) zu sehen ist. Anschließend wurde die Lamelle durch die FIB keilförmig dünn geschliffen und erneut durch Platin-Abscheidung an einen Probenträger montiert (Abb. 4.23d) und Abb. 4.24a)).

Dieser wurde anschließend *ex-situ* in einem FEI TECNAI F20 high resolution-TEM, ausgestattet mit einer GATAN MULTISCAN 794IF CCD-Kamera, montiert. Abbildung 4.24a) zeigt die Lamelle im TEM. Bei der Untersuchung konnte die beobachtete amorphe Zwischenschicht überraschenderweise bestätigt werden. Abbildung 4.24b) zeigt exemplarisch die Ergebnisse der TEM-Messung. Der rechts zu sehende Bi_2Se_3 -Film ist kristallin und es ist die QL-Struktur zu erkennen. Das Si-Substrat am linken Bildrand weist ebenfalls kristalline Ordnung auf. Beide Bereiche sind durch eine etwa 1,5 nm dicke amorphe Zwischenschicht voneinander getrennt.

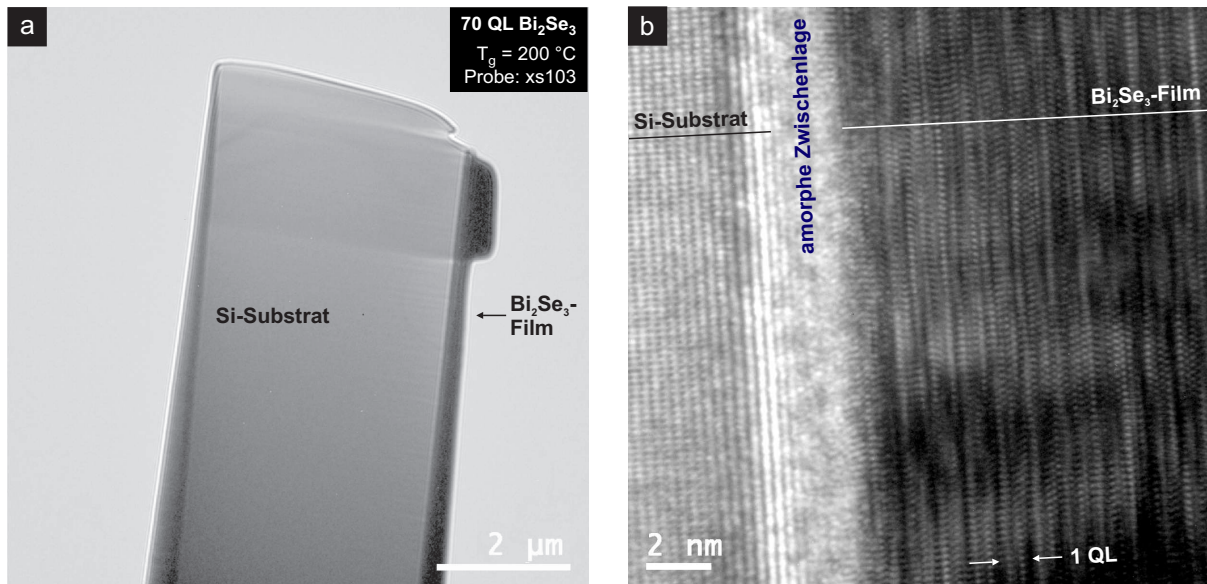


Abbildung 4.24: a) Mittels FIB herausgelöste, keilförmig dünner werdende Lamelle. Rechts in dunkel zu erkennen: Der Bi_2Se_3 -Film. b) Hochauflösende TEM-Aufnahme bei $U_{\text{accel}} = 200 \text{ keV}$. Links sind die kristallinen Strukturen des Si zu sehen, rechts der Bi_2Se_3 -Film. Die Grenzschicht zeigt eine amorphe Struktur.

Durch die zuvor vorgestellte SPA-LEED-Analyse, kann die Existenz dieser Zwischenlage während des Wachstums jedoch ausgeschlossen werden. Ein nachträgliches Oxidieren des Films konnte ebenfalls durch Beugungsexperimente ausgeschlossen werden. Daher kann das Auftreten der amorphen Zwischenlage nur auf Messartefakte bei der TEM-Messung zurückgeführt werden. Denkbar ist, dass es sich nicht um eine amorphe Se-Zwischenlage handelt, sondern dass das Si-Substrat, bedingt durch die geringe Dichte der untersuchten Lamelle, unter der Bi_2Se_3 -Schicht oxidiert ist. Ein Argument dafür ist, dass die Breite der amorphen Zwischenschicht zum dünneren Rand der Lamelle hin zunimmt.

Zusammenfassend lassen sich für das Wachstum von Bi_2Se_3 -Filmen auf Si(111)-Substraten folgende Aussagen machen:

- Die besten Ergebnisse, also die Filme mit höchste kristalliner Ordnung, werden bei Kodeposition von Bi und Se bei $T = 250^\circ\text{C}$ auf einem $\text{Bi}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -rekonstruierten Substrat erzielt.
- Die laterale Gitterkonstante beträgt dann $a_{0,250^\circ\text{C}} = 4,136 \text{ \AA}$.
- Die Filme scheinen nur oberflächlich durch eine dünne Oxidschicht passiviert zu werden. Nach kurzzeitigem Annealen bei $T = 300^\circ\text{C}$ sind auch von an Umgebungsluft gelagerten Proben wieder Beugungsreflexe zu sehen.
- Durch eine in-situ SPA-LEED-Studie können folgende Aussagen gemacht werden:
 1. Bereits die erste Lage wächst epitaktisch und geordnet kristallin.
 2. Durch einen *finite-size* Effekt wachsen die ersten 6-10 Lagen mit einer größeren Gitterkonstante auf.
 3. Weitere Lagen wachsen im reinen Lage-für-Lage-Wachstumsmodus.
 4. Der Bi_2Se_3 -Film kann auf dem Si-Substrat gleiten, da er zum Substrat nur durch leichte van-der-Waals-artige Bindungen gebunden ist. Auch die QL können untereinander gleiten, da sie untereinander ebenfalls durch van-der-Waals-Bindungen schwach gebunden sind.
- Nach dem Wachstum sind auf der Oberfläche zahlreiche nadelartige Inseln zu sehen. Diese werden auf überschüssiges Se zurückgeführt.
- Die relative Rauigkeit der Filme nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab.
- Der vertikale Lagenabstand c wurde durch XRD-Messungen bei $T = 250^\circ\text{C}$ zu $c = 28,559 \text{ \AA}$ bestimmt.
- Über die Temperaturabhängigkeit der Beugungsintensität des $\text{Bi}_2\text{Se}_3(10)$ -Reflexes wurde eine Oberflächen-Debye-Temperatur von $T_{\text{Debye}} = 89 \pm 4 \text{ K}$ ermittelt.
- In TEM-Messungen wurde eine amorphe Zwischenschicht zwischen dem Bi_2Se_3 -Film und dem Si-Substrat festgestellt, die erst nach der Präparation entstanden sein kann.

5 Das Wachstum von Bi(111)

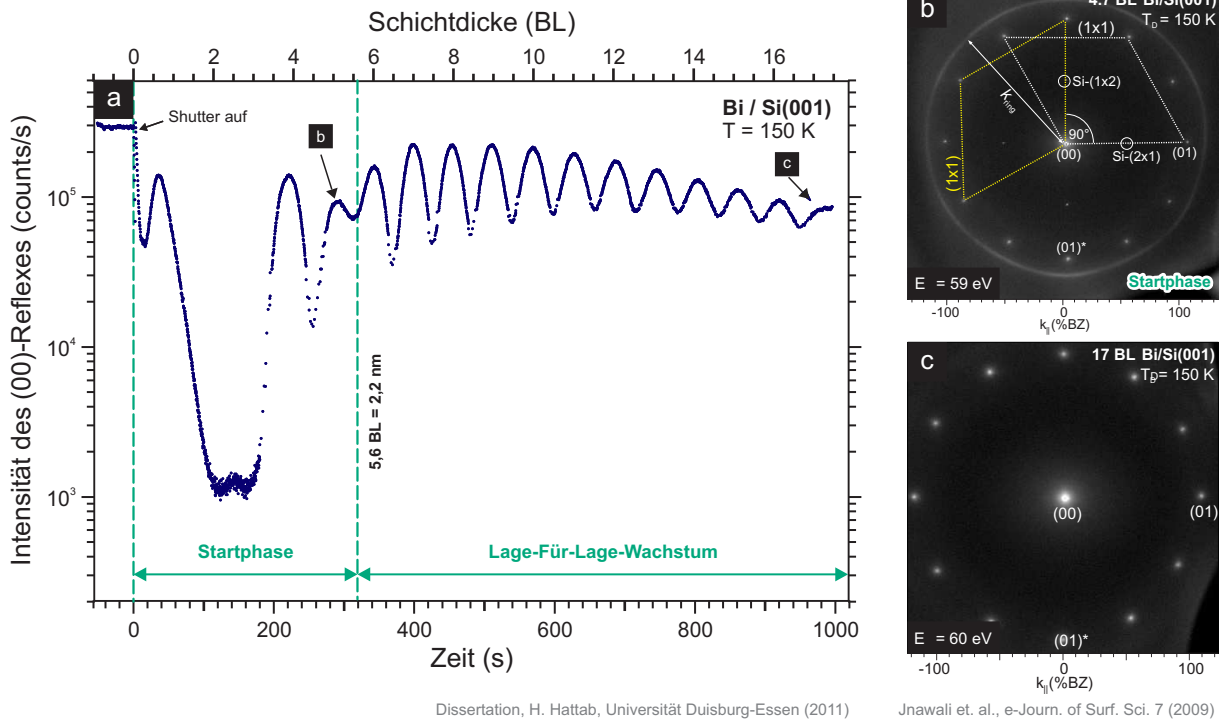
Dieses Kapitel dient zum einen der Präsentation der im Rahmen dieser Arbeit optimierten Wachstumsmethode von Bi(111) auf Si(111), zum anderen wird das Präparationsrezept der in Kap. 7 verwendeten Bi(111)-Proben beschrieben. Es wird zuerst das bislang verwendete Wachstumsrezept von Bi(111) auf Si(001) [32] beschrieben. Der Nachteil dieser Methode ist einerseits die erforderliche Kühlung der Probe, andererseits muss das Aufwachsen in einem Multi-Temperatur Verfahren geschehen. Die Notwendigkeit für das Wachstum unterschiedliche Temperaturen zu verwenden, birgt eine höhere Fehleranfälligkeit im Vergleich zur zweiten vorgestellten Methode, dem Wachstum auf Si(111). Zur Optimierung der Wachstumsparameter und der Ergebnisse dieser Methode werden *ex-situ* AFM-Messungen und hochauflösende *in-situ* SPA-LEED-Messungen präsentiert. Die Ergebnisse sind u. a. in [231] veröffentlicht.

5.1 Das Wachstum von Bi(111) auf Si(001)

Die in Kap. 6 und Teile der in Kap. 7 vorgestellten Ergebnisse sind mit Bi(111)-Schichten entstanden, die auf Si(001)-Substraten gewachsen wurden. An entsprechender Stelle wird auf das verwendete Substrat bzw. Wachstumsrezept verwiesen. Daher wird an dieser Stelle der Vollständigkeit halber kurz das Wachstum von Bi(111) auf Si(001) eingeführt. Das Wachstum von Bi(111) auf Si(001) wurde durch einen kinetisch aktivierten Wachstumsprozess in 3 Stufen durchgeführt: 1. Erzeugung einer 17 BL dicken Bi Template-Schicht, 2. Ausheilen bei $T = 450$ K und 3. weiteres Aufbringen von Bi bei $T = 450$ K. Weitere Einzelheiten zur verwendeten Wachstumsmethode sind in [32, 33, 232] zu finden. Versuche, epitaktisch glatte Bi(111)-Schichten auf Si(001)-Substrat zu wachsen, zeigten in der Vergangenheit ein Lage-für-Lage Wachstum nur für Temperaturen $T < 280$ K [233]. Solche Filme weisen jedoch eine hohe Defektdichte und eine hohe Oberflächenrauigkeit auf. Bei einer Erhöhung der Wachstumstemperatur kommt es laut [233] jedoch zum Stranski-Krastanov-Wachstum.

Zum Wachstum wurden durch Flash-Annealing zuvor gesäuberte Si(001)-Proben verwendet. Nach dem Flashen der Probe ist eine (2×1) - und eine (4×2) -Rekonstruktion zu erkennen. Während des Abkühlens der Probe kommt es zu einem Phasenübergang und bei $T = 150$ K ist nur noch die (4×2) -Rekonstruktion zu erkennen [33, 124, 127, 234]. Abbildung 5.1 zeigt SPA-LEED-Messungen zum Wachstum von Bi auf Si(001) bei $T = 150$ K. In Panel a) (Abb. übernommen aus [126]) ist der Verlauf der (00)-Reflexintensität als Funktion der Schichtdicke dargestellt. Die zu sehenden Oszillationen für Schichtdicken > 6 BL beruhen auf einem Lage-für-Lage Wachstum und können zur Schichtdickenkalibration genutzt werden. Unmittelbar nach dem Öffnen des Shutters ist ein deutlicher Einbruch gefolgt von einem Anstieg der Reflexintensität zu erkennen. Innerhalb dieser Phase bildet sich eine *Wetting Layer* auf dem Si-Substrat aus. Es folgt ein weiterer, drastischer Intensitätseinbruch. Dieser Intensitätseinbruch liegt an der Ausbildung vieler ungeordneter Bi-Kristalle [235]. Innerhalb dieser, bis etwa 5,6 BL andauernden Startphase, wächst das aufgebraachte Bi zusammen, bis es nach 5,6 BL einen geschlossenen Film bildet. Das der Film erst dann geschlossen ist, zeigt das in Abb. 5.1b) dargestellte SPA-LEED-Bild [235]. Die Messung wurde nach einer Adsorption von 4,7 BL Bi bei $T = 150$ K durchgeführt und zeigt eine 12-zählige Symmetrie, die für zwei um 90° zueinander rotierte hexagonale Bi-Domänen typisch ist [32, 33]. Das Auftreten beider Domä-

nen liegt daran, dass auf der Si(001)-Fläche sowohl (4×2) - als auch $(4 \times 2)R90^\circ$ -rekonstruierte Bereiche vorliegen. Zusätzlich zur 12-zähligen Symmetrie sind noch (2×1) -Reflexe zu erkennen, die vom Substrat stammen. Somit kann der Film nicht geschlossen sein. Die Hauptreflexe des Si(001)-Substrats fallen dabei mit der 12-zähligen Symmetrie zusammen, was bedeutet, dass die Gitterkonstante der gewachsenen Bi-Schicht auf dem Si-Substrat 'einrasten' muss. Weiterhin ist eine ringförmige diffuse Intensität zu sehen. Die zugehörige Realraum Gitterkonstante entspricht der Gitterkonstante der Bi(110)-Oberfläche [235]. Das bedeutet, dass innerhalb der Startphase sowohl Bi(111)-, als auch Bi(110)-Domänen vorliegen. Während des nach der Startphase auftretenden Lage-für-Lage-Wachstums ist jedoch, wie in Abb. 5.1c) zu sehen, nur noch die 12-zählige Symmetrie der Bi(111)-Domänen zu erkennen; der Film ist geschlossen.



Dissertation, H. Hattab, Universität Duisburg-Essen (2011)

Jnawali et. al., e-Journ. of Surf. Sci. 7 (2009)

Abbildung 5.1: a) Verlauf der (00)-Reflexintensität bei der Epitaxie von Bi auf Si(001) bei $T = 150$ K mit zunehmender Schichtdicke. Bis zu einer Bedeckung von 5,6 BL bzw. 2,2 nm verläuft das Wachstum in einer Startphase, innerhalb derer sich der anfängliche Bi-Film schließt [235]. Danach verläuft das Wachstum Lage-für-Lage. Die Abnahme der Intensität ist auf Aufrauung des Films zurückzuführen. Übernommen aus Abb. 5.5 aus [126]. b) SPA-LEED-Messung nach der Deposition von 4,7 BL Bi auf einem Si(001)-Substrat bei $T = 150$ K. Neben der quasi 12-fachen Symmetrie sind noch (2×1) -Reflexe zu erkennen, die vom Substrat stammen. Daher kann der Film noch nicht geschlossen sein. c) Nach 17 BL ist der Film geschlossen und eine 12-zählige Symmetrie ist erkennbar. b) und c) übernommen aus [235].

Ein solcher, etwa 17 BL dicker Bi-Film wurde als Basis-Film genutzt und wurde im nächsten Präparationsschritt innerhalb einer Stunde schrittweise bis $T = 450$ K annealed. Dabei kommt es zu einer Umordnung des Films. Abbildung 5.2a) zeigt noch einmal das SPA-LEED-Bild der 17 BL dicken Bi(111)-Ausgangsschicht (Abb. übernommen aus [235]). Nach dem Annealvorgang ist jedoch eine Reflexaufspaltung der 12 Hauptreflexe zu erkennen. Die entsprechende SPA-LEED-Messung ist in Abb. 5.2b) dargestellt. Ein solches Verhalten deutet auf eine periodische Höhenvariation hin, die durch die Verzerrungsfelder eines Versetzungsnetzwerkes entstehen. Die treibende Kraft für die

Ausbildung eines solchen Netzwerkes an regelmäßig angeordneten Versetzungen ist die Verspannung im Bi-Film, die durch den Unterschied von 2,3 % in den Gitterkonstanten zwischen Bi und Si hervorgerufen wird [33].

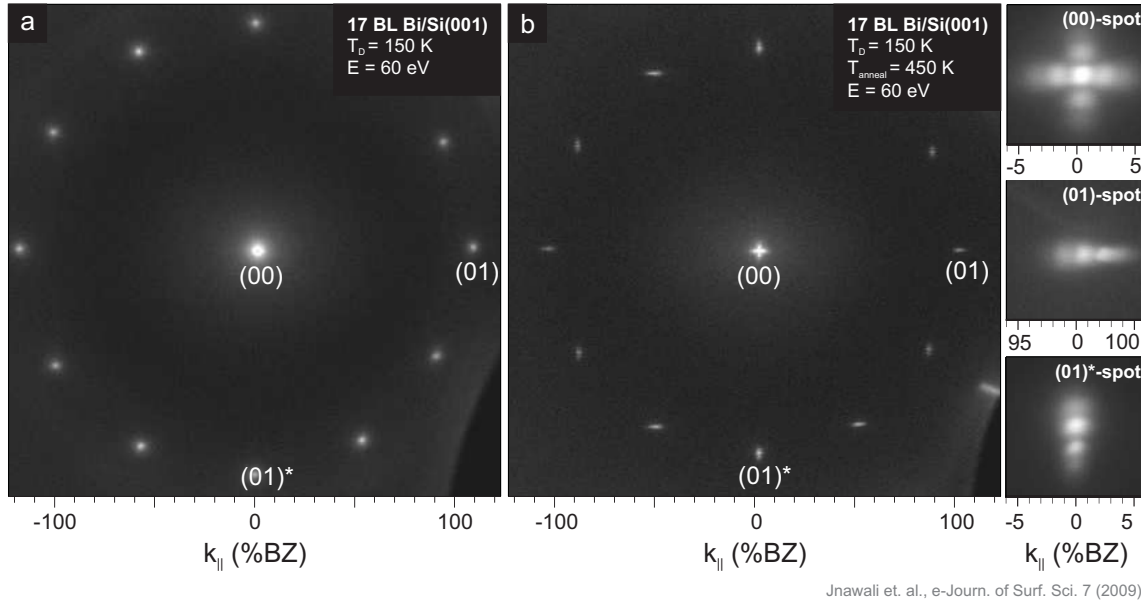


Abbildung 5.2: SPA-LEED-Messungen eines 17 BL dicken Bi(111)-Films, auf Si(001) gewachsen. a) direkt nach dem Wachstum bei $T = 150$ K, b) nach dem schrittweisen Annealen bis $T_{\text{anneal}} = 450$ K sind die LEED-Reflexe aufgespalten. Eine Vergrößerung der Aufspaltung zeigen die Insets. Die Ursache für die Aufspaltung ist die Ausbildung eines regelmäßigen Versetzungsnetzwerkes. Abbildung übernommen aus Fig. 4 aus [235].

Im letzten Schritt folgt bei $T = 450$ K das Wachstum weiterer Bi-Lagen. Nach einer aufgetragenen Schichtdicke von insgesamt 20 nm sind die Reflexaufspaltungen verschwunden und es sind nur noch einzelne, scharfe LEED-Reflexe zu sehen. Durch die größere Schichtdicke überwachen die Verzerrungsfelder des Versetzungsnetzwerkes und der Film wird atomar glatt [236].

JNAWALI ET AL. [33] haben einen 'kinetisch aktivierten' Weg beschrieben, um möglichst glatte und entspannte Bi(111)-Filme auf Si(001)-Substrat zu wachsen. Dabei werden drei Schritte verwendet [33]:

1. Das Aufwachsen einer etwa 7 nm dicken Bi-Schicht als Template-Film bei $T = 150$ K verhindert die Ausbildung von Inseln.
2. Schrittweises Ausheilen dieses Template Films bis $T = 450$ K ermöglicht die Ausbildung eines Versetzungsnetzwerkes, das die Verspannung aufnimmt, die durch die unterschiedliche Gitterkonstanten des Bi(111)-Films und des Si(001)-Substrats auftritt.
3. Nach der Ausbildung des Versetzungsnetzwerkes wird bei $T = 450$ K bis zur gewünschten Schichtdicke weiter aufgewachsen. Dabei verschwindet das Versetzungsnetzwerk langsam mit zunehmender Schichtdicke, da die Verzerrungsfelder einzelner Versetzungen zunehmend überlappen [214, 236–239].

Abbildung 5.3 stellt den Verlauf der Präparation nochmals zusammenfassend anhand von LEED-Daten dar, die im BROOKHAVEN NATIONAL LAB bei der Präparation einiger in Kap. 6 und Kap. 7 vorgestellten Messungen verwendet wurden.

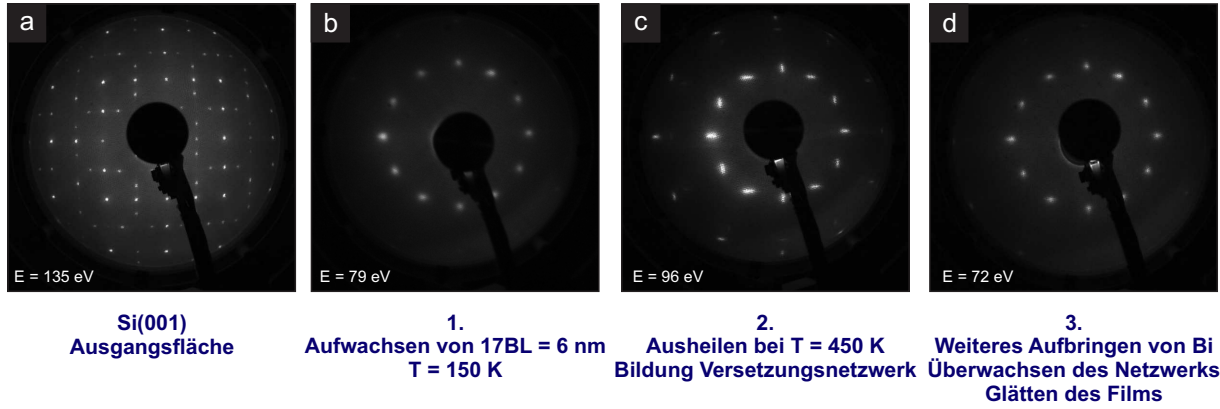


Abbildung 5.3: Zusammenfassung des Wachstumsrezepts anhand von LEED-Daten, aufgenommen mit einem OMICRON-LEED. Der Strahlstrom betrug $1,4 \mu\text{A}$, der Kathodenstrom $2,3 \text{ A}$. a) (4×2) rekonstruierte Si(001)-Ausgangsfläche, b) 6 nm Bi bei $T = 150 \text{ K}$ aufgebracht, c) Film nach Ausheilen bei $T = 450 \text{ K}$ und schließlich d) weiteres Aufwachsen bei $T = 450 \text{ K}$ und Überwachen des Versetzungsnetzwerks.

5.2 Das Wachstum von Bi(111) auf Si(111)

Da sich das Wachstum von Bi(111)-Schichten auf Si(001)-Substraten aufgrund der unterschiedlichen Wachstumstemperaturen, der Notwendigkeit der Probenkühlung und des Multiphasenwachstums als schwierig herausstellte, wurde das Wachstum von Bi(111) direkt auf Si(111) etabliert, um für die in Kap. 7 vorgestellten STM-Messungen möglichst glatte und defektfreie Bi(111)-Filme zu erhalten. Hierbei ist jedoch der Unterschied in der Gitterkonstante des Si(111)-Substrats und des Bi(111)-Films ein Problem. Diese Gitterfehlanpassung führt beim Wachstum bei Raumtemperatur zu einer Phasenänderung, die bei einer Bi-Schichtdicke von etwa 4 BL bzw. $1,5 - 2 \text{ nm}$ auftritt. Unterhalb dieser Schichtdicke wächst der Film in einer pseudo-kubischen (110)-Struktur, oberhalb dieser Schichtdicke wächst der Film nach einer allotropischen Phasentransformation in einer hexagonalen Phase in (111)-Richtung weiter [240–243]. Eindrucksvoll zu sehen ist dieser Übergang in einer Arbeit von OH. ET AL. [244], in der dieser Phasenübergang mittels STM untersucht wird. Aus der Arbeit entnommen ist Abb. 5.4, in der STM-Aufnahmen von unterschiedlich dicken Bi-Filmen zu sehen sind, die jeweils auf Si(111)-Substrat gewachsen wurden. Deutlich zu erkennen sind hier bereits für dünne Filme die Einzelkristallite auf der Oberfläche. Nur eine geringe Anzahl dieser sind (111)-orientiert und dienen für das spätere Wachstum als Saatkristalle [245]. Bei einer Bedeckung von etwa 4 ML sind etwa gleich-verteilt sowohl Bi(001)- als auch Bi(111)-Kristallite auf der Oberfläche zu finden. Bei größeren Schichtdicken überwiegen die Bi(111)-Kristallite und der Film ist ausschließlich (111)-orientiert.

Beim Wachstum von Bi(111)-Filmen auf Si(111)-Substraten ist es wichtig, dass direkt auf der Si(111)- (7×7) -Rekonstruktion und nicht auf einer Bi($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion gewachsen wird, da es bei letzterem zur Ausbildung eines polykristallinen Films kommt [245]. Denn durch die reduzierte Verspannung des Films kann hier zwar einerseits das Bi(110)-Wachstum bis zu einer Schichtdicke von mehr als 15 Lagen aufrecht erhalten werden, jedoch hat die Dreizähligkeit der Bi($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion andererseits zur Folge, dass sich für den Bi(111)-Film sechs mögliche Kristallorientierungen ergeben.

Bi(111)-Filme, die auf Si(111)-Substraten gewachsen wurden, weisen eine hohe Filmqualität auf. Die so gewachsenen Filme sind einkristallin und atomar glatt. Sie zeigen jedoch eine Restverspannung von etwa 1,5 % und es wird ein *magic mismatch* von 6Bi:7Si beobachtet [231, 241, 243, 245, 246]. Um die Restverspannung zu minimieren und die Filmqualität der Bi-Filme noch weiter zu erhöhen, wurde der Einfluss eines nachträglichen Annealingschritts untersucht. Hierbei wurden Filmqualitäten erreicht, die besser als die der Bi(111)-Filme sind, die auf Si(001)-Substraten erzeugt wurden [232]. Der Inhalt des nachfolgenden Abschnitts orientiert sich an der eigenen Veröffentlichung [231].

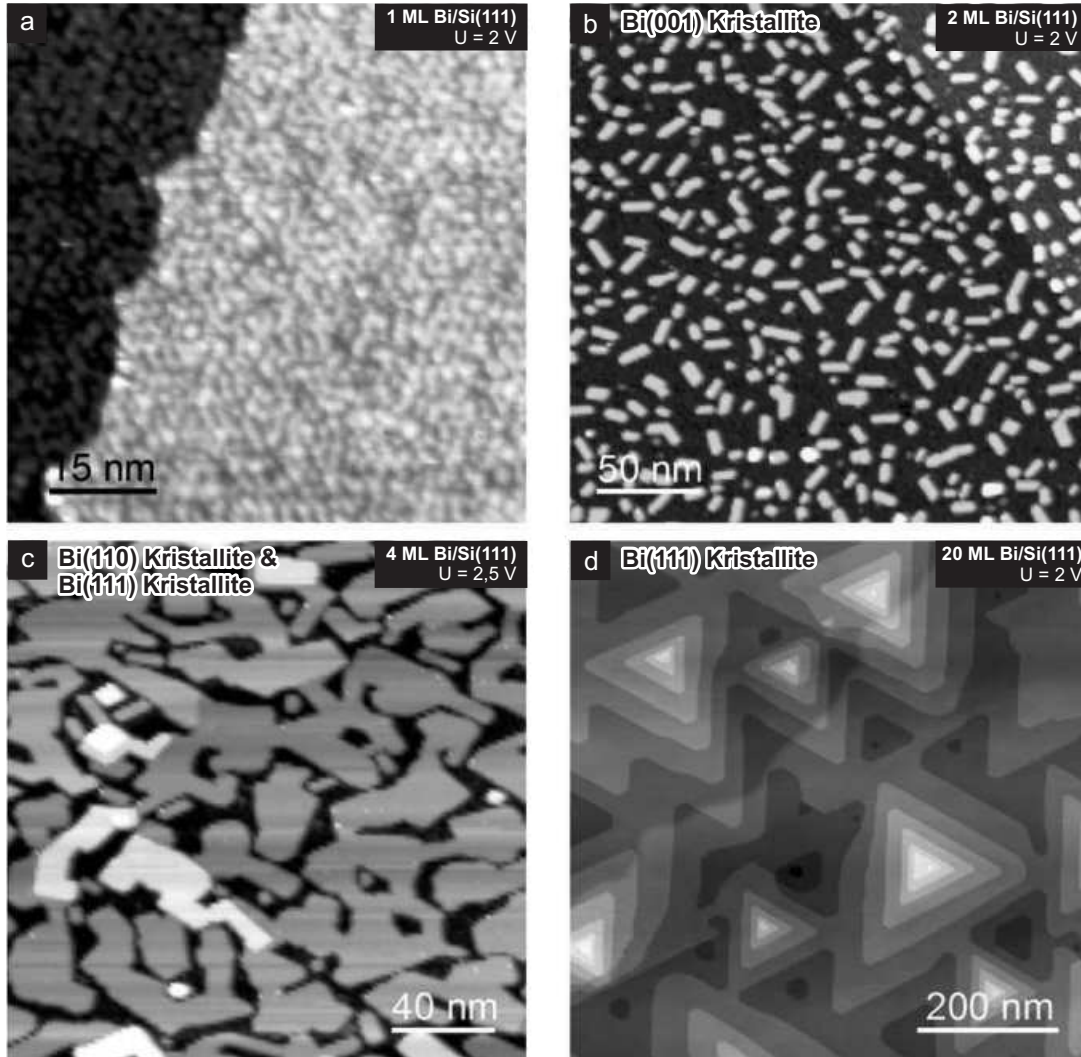


Abbildung 5.4: STM-Messungen von Bi-Filmen unterschiedlicher Schichtdicke (1 – 20 ML), gewachsen auf Si(111)-Substrat von OH ET. AL. [244]. Abbildung übernommen aus Fig. 1 aus [244].

Zur Untersuchung des Einflusses der Annealtemperatur wurden jeweils 20 nm dicke Bi-Filme verwendet, die bei Raumtemperatur auf einer Si(111)-(7 × 7)-rekonstruierten Probe aufgewachsen wurden. Die Oberfläche einer solchen Probe stellt Abb. 5.5a) in einer AFM-Messung dar. Die Oberfläche ist rau und eine Vielzahl von Kristalliten ist zu sehen. Dennoch ist auch dieser Film epitaktisch gewachsen, da es - wie später beschrieben - möglich ist, Beugungsreflexe von diesem Film zu erhalten. Die relativ hohe Oberflächenrauigkeit von $RMS = 1,4 \text{ nm}$ wird durch die hohe Dichte an dreieckigen Bi-Pyramiden verursacht. Die Breite dieser Pyramiden-Domänen liegt unter 100 nm und ihre Höhe beträgt etwa 4 nm. Ein Ausheilen des Films für 3 min führt bereits zu einer

deutlichen Verringerung der Pyramidendichte und der Film glättet sich sichtbar. Die sichtbaren Terrassen haben nun mehr als die dreifache Ausdehnung. Dies ist in Abb. 5.5b) ebenfalls in einer AFM-Aufnahme zu sehen. Der mittlere Wert der Oberflächenrauigkeit ist hier mit $RMS = 0,6 \text{ nm}$ binnen dieser 3 min auf weniger als die Hälfte abgefallen.

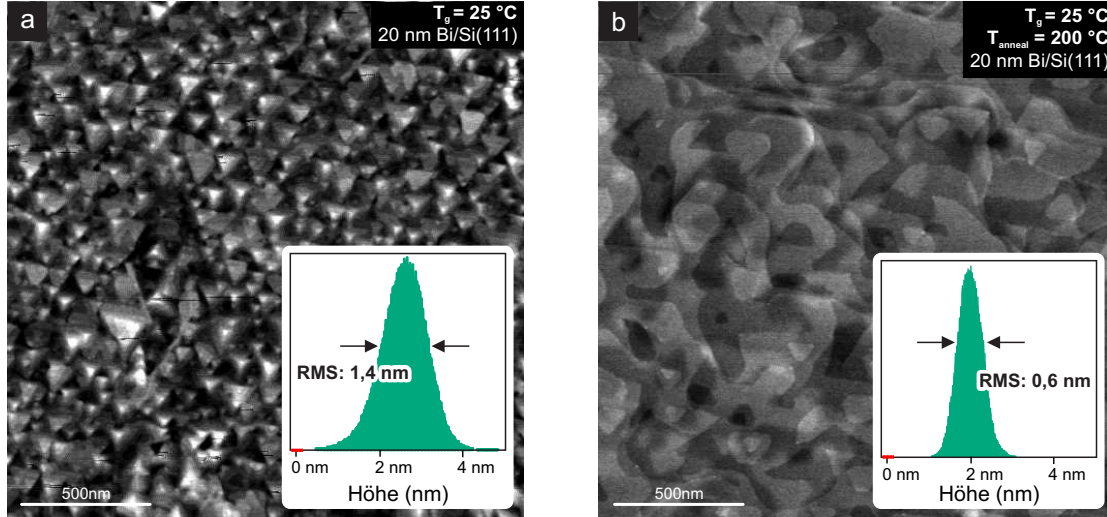


Abbildung 5.5: AFM-Messung von 20 nm dicken Bi-Filmen, die auf Si(111) bei Raumtemperatur gewachsen wurden. Der sichtbare Bereich umfasst $2 \times 2 \mu\text{m}$ und die dargestellte Graustufen-Höhenkalierung ist in beiden Bildern identisch. a) Der Bi-Film direkt nach dem Wachstum ohne zusätzlichen Annealingschritt. b) Der Film nach einem Annealing bei $T = 200^\circ\text{C}$ nach dem Wachstum. Die Insets beider Messungen zeigen die Höhenverteilung der Morphologie der Oberflächen beider Filme. Der ausgeheilte Film zeigt eine deutlich reduzierte Oberflächen-RMS-Rauigkeit. Abbildung übernommen aus der eigenen Publikation [231].

Um den Annealingprozess genauer zu untersuchen, wurden SPA-LEED-Messungen an diesem System durchgeführt. Jede der in Abb. 5.6 präsentierten Messungen wurde nach Annealen für 3 min und nach Abkühlen der Probe bei RT durchgeführt. So wurden für den Temperaturbereich zwischen RT und $T = 250^\circ\text{C}$ die laterale Gitterkonstante und die $FWHM$ des (00)-Reflexes gemessen. Es sind dabei zu keiner Zeit Hinweise darauf zu erkennen, dass der Film poly-kristallin oder texturiert ist. Alle Bereiche zeigen jeweils eine identische Gitterkonstante und dieselbe hexagonale Orientierung wie das Substrat.

Wie in Abb. 5.6a) zu sehen ist, zeigen dünne Filme unterhalb von 2 nm die bereits erwähnte Verspannung von etwa $\epsilon = -1,5\%$ und eine Gitterkonstante von $a = 4,48 \text{ \AA}$, was dem *magic mismatch* von 6Bi:7Si entspricht. Durch eine Erhöhung der Schichtdicke auf 20 nm entspannt sich der Film bereits um etwa die Hälfte. Durch sukzessives Annealing wurde der Grenzwert für eine mögliche Annealtemperatur (bei 3 min Dauer) zu etwa $T = 220^\circ\text{C}$ ermittelt. Bei dieser Temperatur zeigen die Filme mit $\epsilon = -0,2\%$ die geringste Verspannung und passen zu einem neuen *magic mismatch* Verhältnis von 11Bi:13Si. Bei weiterer Erhöhung der Annealtemperatur wird der Film zerstört.

Abbildung 5.6b) zeigt den Verlauf der $FWHM$ der in den Inset beispielhaft dargestellten Liniensprofilen durch den (00)-Reflex als Funktion der Temperatur. Nach dem Wachstum bei RT wird eine $FWHM = 0,027 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen, was einer durchschnittlichen lateralen Strukturgröße von knapp über 20 nm entspricht. Die Oberfläche ist entsprechend rau. Während sich die $FWHM$ für Annealtemperaturen unterhalb von $T = 150^\circ\text{C}$ kaum ändert, ist für Temperaturen oberhalb von $T = 150^\circ\text{C}$ eine stetige Verringerung zu erkennen. Der minimale gemessene Wert beträgt $FWHM = 0,013 \text{ \AA}^{-1}$ und ist nur geringfügig größer als die instrumentelle Auflösung. Dies bedeutet eine mittlere Oberflächenstrukturgröße von etwa 42 nm. Dieser Effekt der Verringerung der

Oberflächenrauigkeit um 50 % kann dabei durchaus größer sein, als es hier durch die limitierte instrumentelle Auflösung beobachtbar ist. Die verwendete Elektronenenergie von $E = 96 \text{ eV}$ entspricht für Bi(111) einer In-Phase Streubedingung von $S = 6,25$, sodass die, durch die Fehlneigung der Probe vorgegebene, Stufendichte die Domänengröße beschränken kann. Ein Indiz dafür ist z. B. die STM-Aufnahme in Abb. 5.8b). Hier werden mit den angegebenen Annealtemperaturen von $T = 200^\circ\text{C}$ nochmals größere Domänengrößen erreicht. Allerdings wurde dort auch die Dauer des Annealingschritts mit 1 h lang gewählt. Dennoch ist die hier dargestellte Abnahme der $FWHM$ gemeinsam mit der lateralen Entspannung des Bi-Films ein eindeutiges Indiz für die Verringerung der Oberflächenrauigkeit und damit der Verbesserung der Filmqualität. Die schließlich erreichbare Relaxation des Bi-Films resultiert in einer Gitterkonstante von $a = 4,538 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

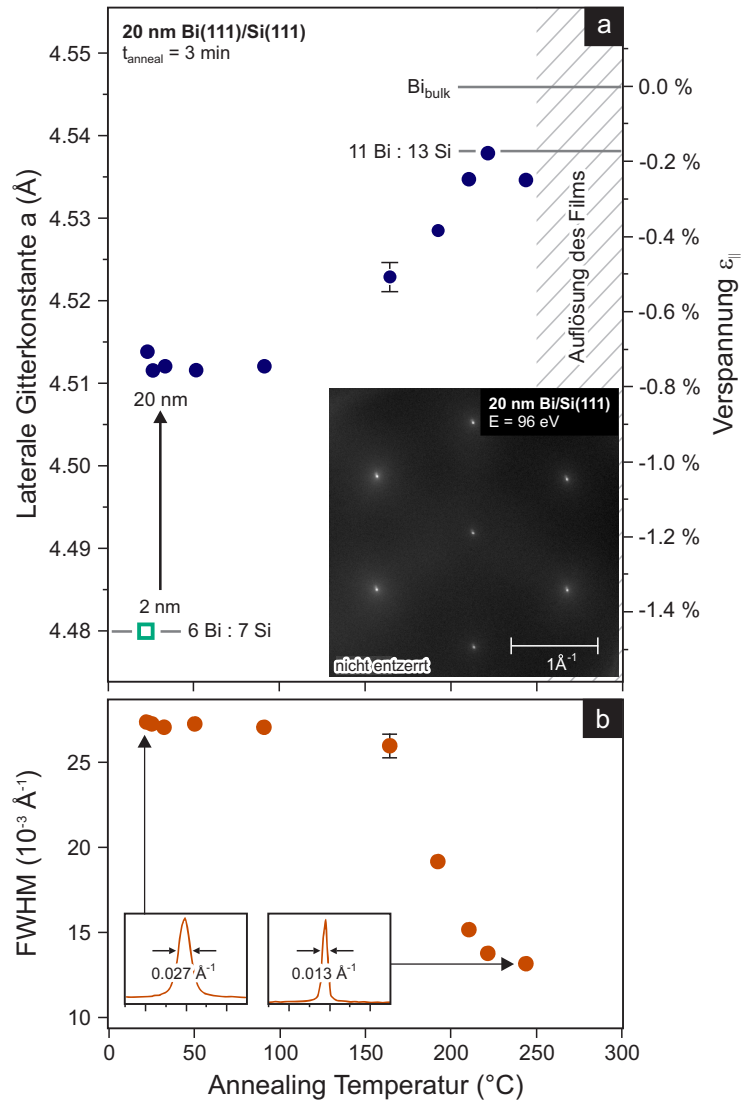


Abbildung 5.6: a) Auftragung der lateralen Gitterkonstante $a(\text{\AA})$ eines 20 nm dicken, bei RT gewachsenen Bi-Films als Funktion der Annealtemperatur (blaue Kreise). Die Dauer der Annealingschritte betrug je 3 min. Der Film entspannt sich während des Ausheilens und die Gitterkonstante nähert sich einem finalen Wert bei einem *magic mismatch* Verhältnis von 11 Bi:13 Si. Inset: SPA-LEED-Messung der Oberfläche nach dem letzten Annealingschritt bei $T = 200^\circ\text{C}$. b) Auftragung der $FWHM$ des (00)-Reflexes ebenfalls als Funktion der Annealtemperatur. Mit zunehmender Annealtemperatur nimmt die $FWHM$ stetig ab und die Domänengröße des Films nimmt zu. Insets: Linienprofile unmittelbar nach dem Wachstum (links) und nach dem letzten Ausheilsschritt bei $T = 200^\circ\text{C}$ (rechts, gemessen bei RT). Abbildung übernommen aus der eigenen Publikation [231].

Um die Aussage zur Erhöhung der Filmqualität zu verifizieren, wurde an einem 20 nm dicken Bi(111)-Film, der bei $T = 200^\circ\text{C}$ annealed wurde, eine Röntgendiffraktometrie-Messung durchgeführt. Das gemessene Röntgenspektrum ist mit identifizierten Reflexpositionen in Abb. 5.7a) dargestellt. Zur Kalibration der 2θ -Achse wurden erneut die identifizierten Si-Reflexe verwendet. Damit lässt sich aus den drei Bi-Reflexen Bi(111), Bi(222) und Bi(333) eine mittlere vertikale Gitterkonstante von $c_{\text{Bi}} = 3,957 \pm 0,005 \text{ \AA}$ errechnen. Dieser Wert ist nur um 0,4 % größer als der Literaturwert [147] für die vertikale Gitterkonstante eines Bi-Volumenkristalls. Abbildung 5.7b) zeigt den Bi(222)-Reflex noch einmal in Vergrößerung. Deutlich zu sehen sind die so genannten Kiessig-Fringes [247], nach HEINZ KIESSIG benannt. Diese Nebenoszillationen treten bei Untersuchungen an dünnen Schichtsystemen auf. Die Oszillationen entstehen durch den Gangunterschied den Strahlen aufweisen, die von einzelnen verschiedenen Schichten des Systems reflektiert werden. Anhand der Kiessig-Fringes lässt sich die Schichtdicke zu etwa 14 nm bestimmen. Dieser Wert liegt unterhalb der aufgetragenen Schichtdicke von 20 nm, da die Fringes nur auf dem kristallinen Teil des Films beruhen und der Film *ex-situ* nach einiger Zeit und Transport an Luft gemessen wurde. Somit ist von einer Oxidation des Films auszugehen und die Bi-Oxidschicht trägt nicht zum Beugungsreflex bei.

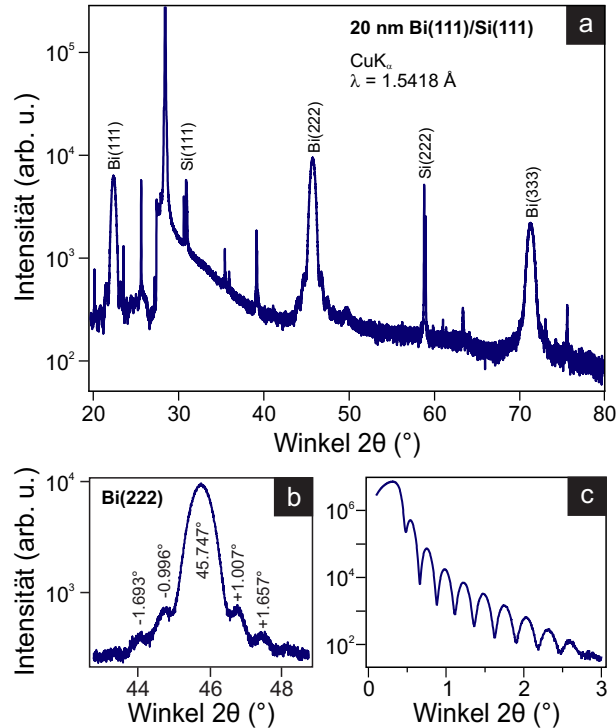


Abbildung 5.7: a) Röntgendiffraktometrie-Messung in Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$)-Geometrie eines 20 nm dicken Bi(111)-Films, der bei RT gewachsen und bei $T = 200^\circ\text{C}$ ausgeheilt wurde. Verwendet wurde hier ein PANALYTICAL XPERT PRO mit einer Zentralwellenlänge von $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. b) Vergrößerung des Bi(222)-Reflexes mit den gut erkennbaren, dazugehörigen *Kiessig-Fringes* [247]. c) Die Röntgenreflektrometrie-Daten, die zeigen, dass der Film mit einer 2,5 nm dicken Bi-Oxidschicht bedeckt ist. Abbildung übernommen aus der eigenen Publikation [231].

Diese Bi-Oxidschicht wurde ebenfalls durch Röntgenreflektrometrie-Messungen bestätigt, die in Abb. 5.7c) zu sehen sind. Anhand dieser lassen sich Schichtdicke, Rauigkeit und Zusammensetzung des Bi-Films bestimmen. Der kritische Winkel deutet auf die Zusammensetzung und Dichte des Materials hin, wogegen die Periodizität der Oszillationen die Schichtdicke bestimmt. Aussagen über die Rauigkeit lassen sich anhand des zu erkennenden Intensitätsabfalls machen. Anhand der aus-

geprägten Oszillationen lässt sich eine Schichtdicke der Oxidschicht von 2,5 nm bestimmen. Deren Zusammensetzung wird anhand der ermittelten Dichte zu $70 \pm 5\%$ Bi und $30 \pm 5\%$ O berechnet, wenn man von einer stöchiometrischen $\text{Bi}_x\text{O}_{1-x}$ -Verteilung ausgeht [248]. Die Filmrauigkeit beträgt gemäß des beobachteten Intensitätsabfalls 0,67 nm, was den *RMS*-Wert bestätigt, der durch die AFM-Analyse ermittelt wurde.

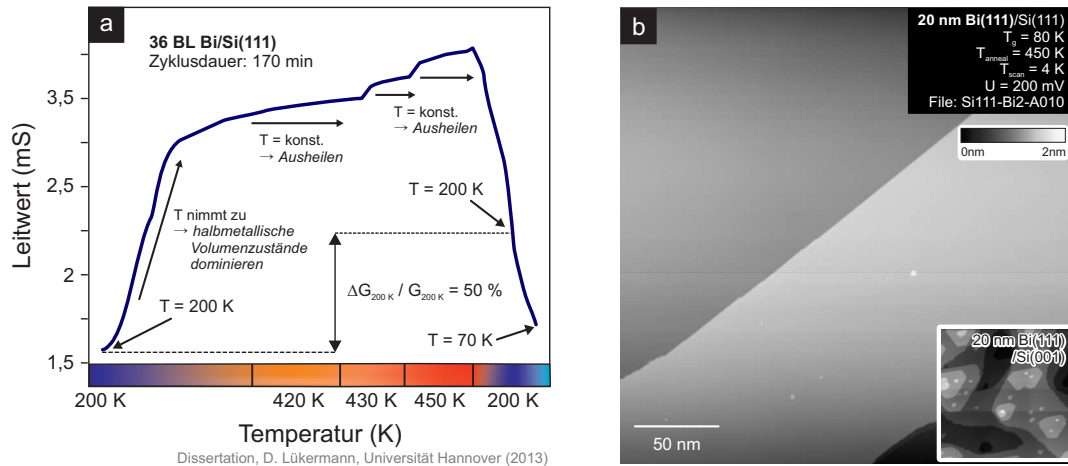


Abbildung 5.8: a) Einfluss der Annealtemperatur auf den Leitwert einer 36 BL dicken Bi-Schicht. Aufgedampft wurde bei $T = 200$ K. Nach dem Annealing bei $T = 400$ K ist der Leitwert um 50 % gestiegen, was gleichbedeutend mit einer Abnahme der Oberflächenrauigkeit ist. Der gesamte Zyklus dauerte etwa 170 min. Abbildung übernommen aus Abb. 5.3 aus [86]. b) STM-Aufnahme eines 20 nm dicken Bi-Films, gewachsen unter optimierten Bedingungen. Es werden Terrassengrößen von mehr als 500 nm beobachtet. Die Größe der einkristallinen Domänen wird nur durch die Stufenfolge bestimmt, die durch die Fehlneigung gegeben ist. Das Inset zeigt zum Vergleich in identischer lateraler Skalierung die erreichbare Filmqualität auf einem Si(001)-Substrat vor der Optimierung.

Die verwendete maximale Ausheiltemperatur von $T = 200^\circ\text{C}$ und die starke Verbesserung der Filmqualität wird ebenfalls durch andere Messungen bestätigt. D. LÜKERMAN hat gezeigt, dass sich der Leitwert eines 36 BL dicken, auf Si(111) bei RT gewachsenen Bi(111)-Films nach Annealing bei $T = 450\text{ K}$ um mehr als 50 % erhöht [86]. Dies ist als direktes Indiz für die Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit und Erhöhung der Filmqualität zu sehen. Die entsprechende Messung ist in Abb. 5.8a) zu sehen. Aufgetragen ist der Leitwert der Probe als Funktion der Ausheiltemperatur. Dabei wurde der Leitwert bei sukzessiver Temperaturerhöhung gemessen. Im Temperaturbereich zwischen RT und $T = 420\text{ K}$ ist ein starker Anstieg zu beobachten. Die Ursache hierfür sind die halbmolekularen Volumenzustände des Bi-Films [86]. Dieser Anstieg mit der Temperatur ist für die in Kap. 7 gemachte Kernaussage zu vernachlässigen. Interessanter sind die nachfolgenden Schritte. Hier wurde die Temperatur jeweils für einige Minuten konstant gehalten, und es ist dennoch eine Erhöhung des Leitwerts zu beobachten. Das bedeutet, dass der Film in dieser Phase eine strukturelle Änderung durchläuft und sich die Filmqualität erhöht. Nach dem Abkühlen der Probe ist ein um 50 % höherer Leitwert als vor dem Ausheilen zu beobachten.

Da in dieser Arbeit die Erzeugung möglichst großer einkristalliner Domänen essentiell ist, wurde ein optimiertes Wachstumsrezept verwendet. Zuerst wurde bei $T = 80\text{ K}$ 20 nm Bi auf die zuvor durch Flash-Annealing gesäuberte Si(111)-Probe aufgebracht, um jegliche Form der Bi-Rekonstruktion auf dem Substrat zu vermeiden. Anschließend wurde dieser Film durch Annealen bei $T = 200^\circ\text{C}$ für etwa 1 h ausgeheilt. Als Resultat ergeben sich einkristalline Domänen, deren Größe nur durch die Terrassenbreite bestimmt ist, die durch die Fehlneigung der Probe gegeben ist. Das Ergebnis ist in Abb. 5.8b) zu sehen. Das Inset zeigt die Filmqualität auf Si(001)-Substrat vor der Optimierung des Wachstumsrezeptes.

6 Manipulation des Bismuth-Oberflächenzustandes

Bismuth-Filme haben - wie bereits in Kap. 2.2 diskutiert wurde - besondere elektronische Eigenschaften [142]. Erwähnenswert ist an dieser Stelle die Fermifläche der Bi(111)-Filme. Durch die Aufhebung der Inversions-Symmetrie ist eine starke Spin-Bahn-Wechselwirkung zu beobachten [102, 104, 163, 164, 249]. Die Dichte der Ladungsträger n_{ss} im Oberflächenzustand ist mit etwa $n_{ss} \approx 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ für dünne Filme unter 10 nm etwa zwei Größenordnung größer als die projizierte Dichte der Ladungsträger im Volumen, $n_{bulk} \approx 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ [144, 164, 250]. Für tiefe Temperaturen frieren die Ladungsträger in den Volumenzuständen aus und ein Ladungstransport durch das Volumen ist vernachlässigbar [34, 165, 250].

Als Resultat der starken Spin-Bahn-Wechselwirkung - und der damit verbundenen Spin-Aufspaltung der Oberflächenzustände - ist in dünnen Bi-Filmen Rückstreuung von Ladungsträgern unterdrückt. Da bei einer ungestörten Bi(111)-Oberfläche bei \vec{k} , $-\vec{k}$ Streuung von Ladungsträgern die Spin-Auswahlregeln verletzt werden, ist die Streuwahrscheinlichkeit zwischen Zuständen mit entgegengesetzter Richtung stark vermindert [118, 251]. Für Störungen der Oberfläche wurden anisotrope Streupattern gefunden [251, 252]. Sie stellen jedoch meist Defekte, unbekannte Fremdatome [117, 176, 253–256] oder magnetische Fremdatome in Topologischen Isolatoren dar, die bei höherer Temperatur in die Oberfläche eindiffundiert werden [257, 258]. Diese Hinweise, dass die Unterdrückung von Rückstreuung durch Defekte aufgehoben werden kann und die elektronischen Eigenschaften dieser Systeme kontrolliert manipuliert werden können, sind die Motivation, solche Systeme weiter zu untersuchen. Der Einfluss einzelner Oberflächendefekte auf das elektronische Streuverhalten ist folglich von fundamentalem Interesse, um die Leitfähigkeit in solch Systemen mit spin-polarisierten Zuständen zu verstehen. In diesem Kapitel und Kap. 7 wird der Einfluss von strukturellen Defekten wie Stufenkanten und Fehlstellen sowie aufgebracht Bi-Adsorbatatomen auf das elektronische Streuverhalten untersucht. Dazu werden STM-Messungen und elektronische Transport-Messungen präsentiert. Weiterführend wurde auch der Einfluss von Bi-Adsorbatatomen mittels Magnetotransport-Messungen in Kooperation mit D. LÜKERMANN und C. TEGENKAMP untersucht. Ergebnisse hierzu sind in Kap. 8 zu finden und wurden u. a. in [88, 89] publiziert. Der Inhalt des Kapitels orientiert sich im zweiten Teil an den Veröffentlichungen der Ergebnisse in [34, 165].

6.1 Experimenteller Nachweis des Bismuth-Oberflächenzustandes in der Literatur

Der ausgeprägte Oberflächenzustand von Bi ist in der Literatur an verschiedenen Stellen bestätigt worden. Neben den ARPES-Messungen in Kap. 2.2 [144, 161, 162, 259] und den in Abb. 6.1 dargestellten Arbeiten von HIRAHARA ET AL. [36], wurden jedoch auch vielfältige indirekte Auswirkungen des Oberflächenzustandes beobachtet. Durch die thematische Nähe wird im Folgenden eine kurze Zusammenfassung der für die in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden relevanten Arbeiten gegeben.

Ein direkter experimenteller Nachweis für den ausgeprägten Oberflächenzustand ist in einer Arbeit von JNAWALI ET AL. zu finden [34], in der gezeigt wird, dass der Schichtwiderstand eines epitaktisch gewachsenen Bi-Films nicht von seiner Schichtdicke abhängt. Abbildung 6.2 zeigt diese Messdaten.

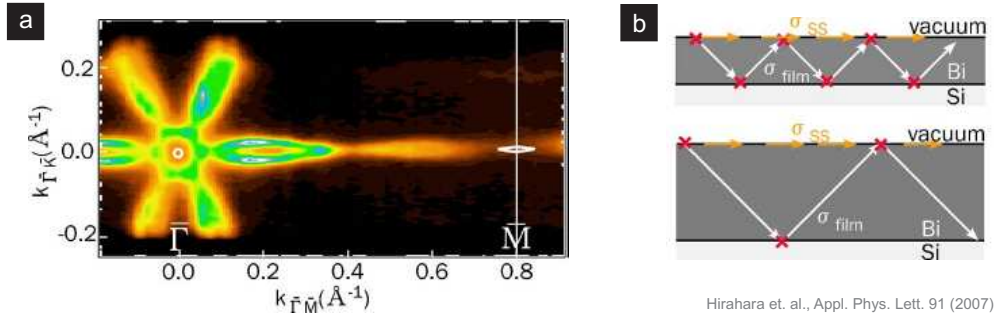


Abbildung 6.1: a) ARPES-Messung von HIRAHARA ET AL. [36] der Fermifläche eines 6,8 BL dicken Bi(001)-Films. Bei $\bar{\Gamma}$ befindet sich eine kleine Lochtasche, wogegen sich bei \bar{M} die Elektronentasche befindet. b) Schematische Darstellung des Ladungsträgertransports innerhalb des Films. Abbildungen übernommen aus [36].

Hierzu wurden Bi-Filme unterschiedlicher Schichtdicken bei $T = 80$ K auf einem Si(001)-Substrat nach dem in Kap. 5 angegebenen Rezept gewachsen. Verwendet wurden p-dotierte Si(001)-Wafer mit einem Basiswiderstand von $1000 \Omega\text{cm}$, sodass durch den hohen Widerstand keine Leitfähigkeit durch das Si-Substrat gemessen wurde. Die Schichtwiderstände wurden dabei *in-situ* in einer Vierpunkt-Messmethode mit WSi_2 -Kontakten vermessen [260].

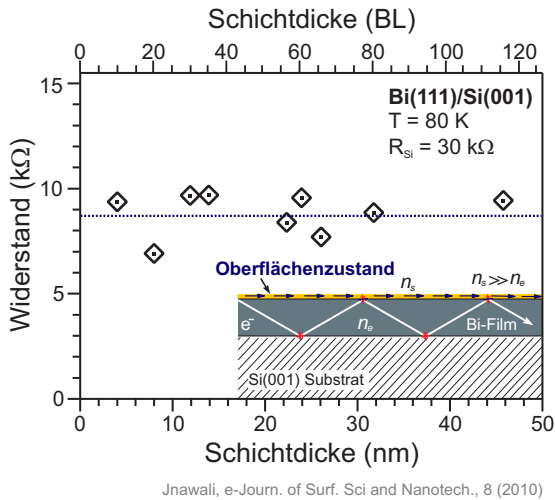


Abbildung 6.2: Schichtwiderstand von bei $T = 80$ K auf Si(001) gewachsenen und ausgeheilten Bi(111)-Filmen als Funktion der Schichtdicke nach [235]. Die blau gestrichelte Linie zeigt als Orientierung, dass der Widerstand nicht von der Schichtdicke abhängt. Abbildung übernommen aus Abb. 1 aus [34].

den alle einzeln präpariert und ausgeheilt.

Weiterhin haben JNAWALI ET AL. [126, 235] gezeigt, dass ein nachträgliches Aufbringen von Bi als Adsorbatsystem einen starken Einfluss auf die Leitfähigkeit des Films hat. Es kommt bis zu einer Bedeckung von 0,5 BL zu einem starken Abfall der Leitfähigkeit um etwa 15 %. Mit weiterer Bedeckung nimmt der Wert für die Leitfähigkeit wieder zu. Dies wird auf die Streuung von Elektronen im Oberflächenzustand an nukleierten Bi-Inseln zurückgeführt und ist als solches als Beleg

Wie die Messung von JNAWALI eindeutig zeigt, hängt der Widerstand der gewachsenen Filme in dem untersuchten Bereich von 2 nm bis 50 nm nicht von deren Schichtdicke ab. Das bedeutet, dass die sich die Mehrzahl der Ladungsträger nicht im Volumen des Films befinden kann. Wäre dies der Fall, wäre durch die Zunahme der Schichtdicke eine Änderung der Ladungsträgeranzahl zu erwarten, was eine direkte Auswirkung auf den Schichtwiderstand hätte. Nach FUCHS und SONDHEIMER ist den Widerstand in metallischen Filmen mit Schichtdicken unterhalb der mittleren freien Weglänge ein $1/\theta^2$ (θ : Schichtdicke)-Verhalten zu erwarten. Hier werden jedoch die meisten Ladungsträger durch eine metallischen Oberflächenzustand transportiert, sodass die Leitfähigkeit nicht vom Volumen des Films abhängt und die Volumen-Leitfähigkeit vernachlässigbar ist [36]. Die in Abb. 6.2 gezeigten Messungen wur-

für den ausgeprägten Oberflächenzustand zu sehen. Von diesen Messungen ausgehend wurden die in Kap. 6.3 vorgestellten Messungen durchgeführt.

Unabhängig davon ist auch in Magnetotransport-Messungen von LÜKERMANN ET AL. [250] der ausgeprägte Oberflächenzustand erkennbar. Es wurden auch hier epitaktisch gewachsene Bi-Filme verwendet, die teils auf Si(111)-, teils auf Si(001)-Substrat gewachsen wurden. Neben der Aussage, dass sich durch Aufräumen der Oberfläche die Leitfähigkeit stark beeinflussen lässt, erlaubt diese Messmethode einen weiteren Einblick in Ladungstransfer und Lokalisierung. Durch die starke Spin-Bahn-Wechselwirkung in Bi kann es zu schwachen (Anti-) Lokalisierungseffekten kommen, deren Einfluss auf die Leitfähigkeit, wie in Kap. 1.6.1 beschrieben, über Magnetotransport gemessen werden kann. Solche Lokalisierungseffekte sind auf die Streuung von Elektronen aus dem Volumen des Films mit Oberflächenzuständen zurückzuführen [250, 261].

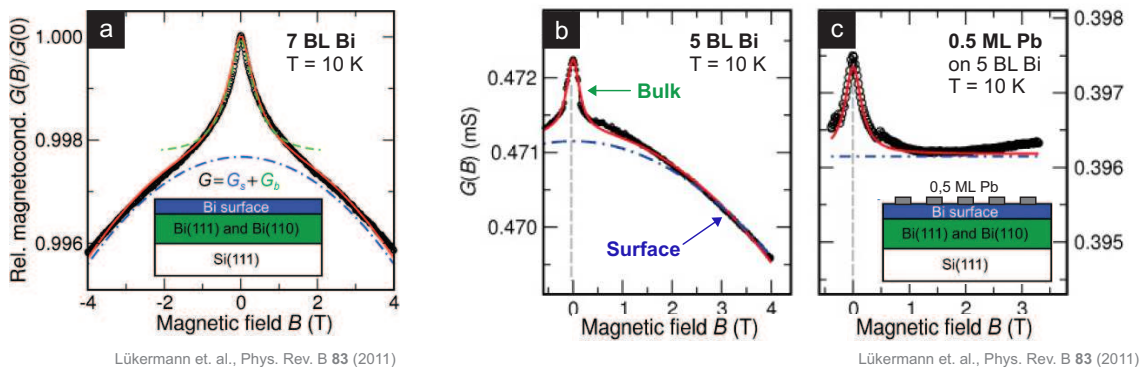


Abbildung 6.3: a) Magnetotransport-Messung eines 7 BL dicken Bi-Films. Die Stärke des Magnetfeldes wurde von -4 T bis 4 T variiert. Es sind für geringe und starke Magnetfelder Beiträge unterschiedlicher Bereiche erkennbar. b) Nochmals eine Messung für einen 5 BL dicken Bi-Film. Werden auf diesen nun 0,5 ML Blei (Pb) adsorbiert, so ist der Oberflächenanteil der Magnetoleitfähigkeit massiv geändert, wogegen der zentrale *Dip*, der vom Volumen des Films kommt, unverändert ist. Abbildungen übernommen aus [250].

Abbildung 6.3a) zeigt eine Magnetotransport-Messung, also die Magnetoleitfähigkeit als Funktion des angelegten Magnetfeldes B an einem 7 BL dicken Bi-Film von D. LÜKERMANN [250]. Die Stärke des Magnetfeldes wurde hier von -4 T bis 4 T variiert. In schwarz sind die gemessenen Daten dargestellt. Für Felder größer als 2 T ist das aus dem Drude-Modell zu erwartende klassische Verhalten zu erkennen und kann durch Gl. 1.50 beschrieben werden. Dieser Verlauf ist in blau gestrichelt gezeichnet. Die Erklärung für den Abfall des Leitwertes mit steigendem Magnetfeld liegt darin, dass Ladungsträger abgelenkt werden und die mittlere Streuzeit abnimmt. In Abb. 6.3b) ist eine ähnliche Messung nochmals für einen 5 BL dicken Bi-Film dargestellt. Wird auf diese Oberfläche bei $T = 10\text{ K}$ 0,5 ML Blei (Pb) aufgebracht, so zeigt die Messung eindeutig, dass der Anteil für hohe Magnetfelder sich nicht mehr als Funktion des Feldes ändert. Die Erklärung liegt darin, dass die Pb-Atome auf der Oberfläche als starke Streuzentren wirken. So wird die Beweglichkeit der Ladungsträger im Oberflächenzustand stark reduziert und damit nimmt der klassische Drude-Einfluss stark ab bzw. wird aufgehoben.

Im Bereich kleiner Magnetfelder von 0 T bis 2 T zeigt die $G(B)$ -Kurve jedoch einen nicht klassisch erklärbaren 'Dip'. Dieser in Abb. 6.3 grün gekennzeichnete Dip ist im Wesentlichen unabhängig von der Oberflächenmorphologie vorhanden und muss daher durch Volumeneffekte entstehen. HIKAMI ET AL. [262] haben diesen Effekt auf eine schwache Antilokalisierung von zufällig an der Grenzfläche des Films streuenden Volumenladungsträgern zurückgeführt [86]. Da die Oberfläche spin-aufgespaltene Zustände besitzt, können Ladungsträger durch die starke Spin-Bahn-Wechselwirkung im Volumen des Films Effekte der schwachen Antilokalisierung zeigen. Dieser Effekt ist, wie in

Kap. 1.6.1 besprochen, auch für Ladungsträger im Oberflächenzustand zu beobachten. Jedoch ist dieser Effekt, wie in Abb. 6.3c) zu sehen, nicht sehr ausgeprägt. Das Zusammenspiel beider Effekte ergibt die gemessene $G(B)$ -Kurve. Da der Beitrag der schwachen Antilokalisierung ab einer bestimmten Magnetfeldstärke in Sättigung geht, bleibt nur der klassische Anteil übrig. Weitere experimentelle Nachweise der Existenz des ausgeprägten Bi-Oberflächenzustandes sind u. a. in [259, 263–265] zu finden.

6.2 Der Einfluss von strukturellen Defekten

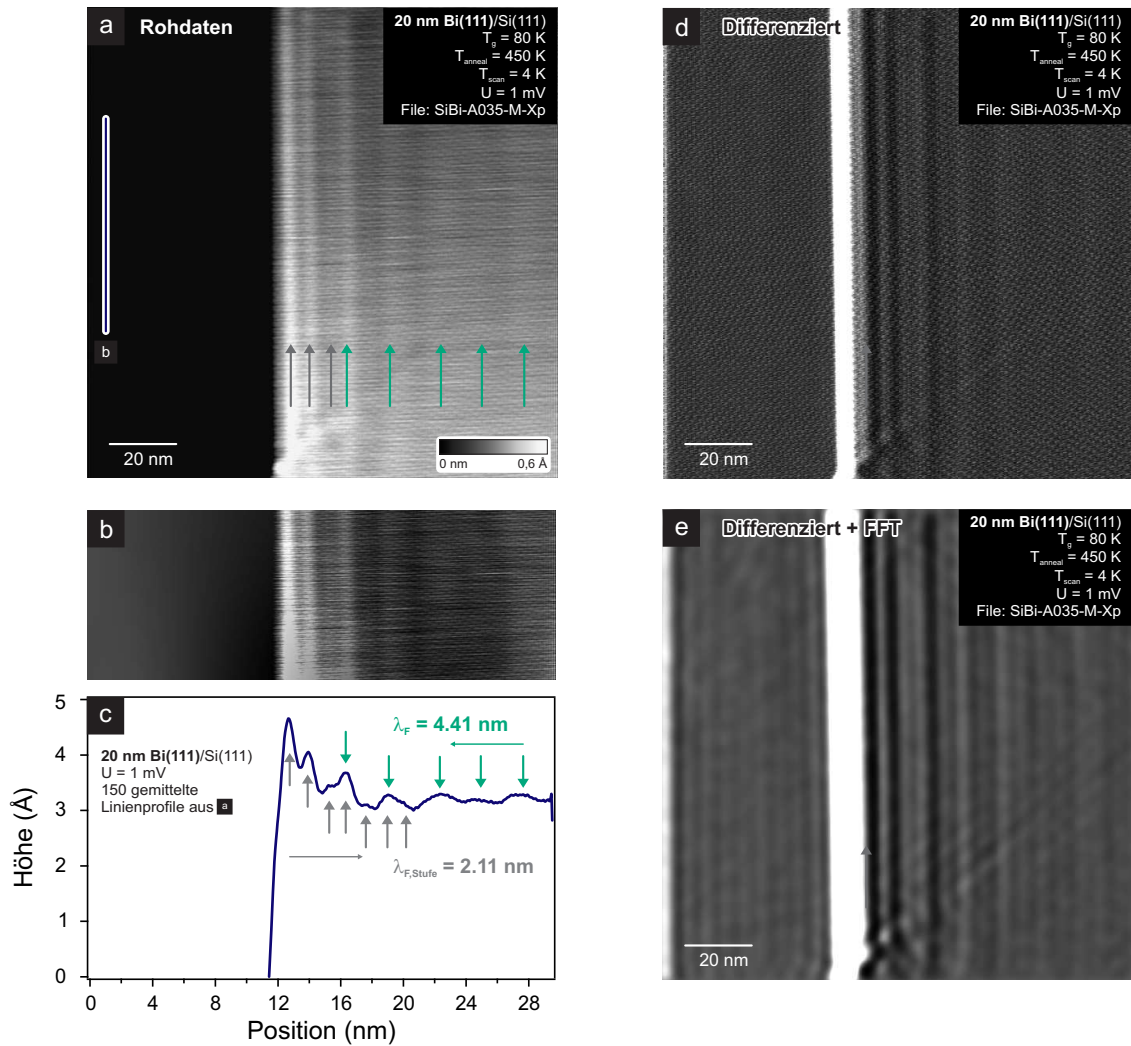


Abbildung 6.4: STM-Messung einer Bi(111)-Stufenkante bei $U_{\text{Bias}} = 1 \text{ meV}$. Als Basis dient ein 20 nm dicker, auf Si(111)-Substrat gewachsener Bi(111)-Film. Zu sehen sind gestreute Elektronen, die stehende Wellen formen. a) Auf die Stufenebene nivelliertes STM-Bild ohne weitere Bearbeitung oder angewendete Filter. b) der in a) blau markierte Bereich von 150 Linien als Ausschnitt. Hier wurde ein lokaler Kontrastaussgleich vorgenommen. c) Linienprofil durch die Messung in a). Besonders gut sind zwei auftretende Periodizitäten zu sehen. Eine der beiden hat ihren Ursprung an der Stufenkante, eine andere auf der Terrasse. d) Differenzierte Darstellung von a) zur besseren Sichtbarkeit. e) Zusätzlich wurde ein FFT-Filter angewandt, um die Modulation noch besser sichtbar zu machen.

Der ausgeprägte Oberflächenzustand in Bi(111)-Oberflächen kann durch strukturelle Defekte gestört werden. Dies bedeutet, dass durch die Anwesenheit einer morphologischen oder elektronischen

Barriere die Translations-Symmetrie der Oberfläche gebrochen und die lokale Zustandsdichte beeinflusst werden kann. Als komplexes System einer solchen Störung des Oberflächenzustandes bzw. der lokalen Zustandsdichte sind beispielsweise die in Kap. 6.3 vorgestellten Messungen zur Adsorption von einzelnen Bi-Adatomen auf einem Bi(111)-Film zu sehen. An den Adsorbatatomen wird die Zustandsdichte lokal gestört und die Folge ist eine Art *elektronische Reibung*. Ladungsträger, die sich im Oberflächenzustand bewegen, können den Film nun nicht mehr ungehindert passieren, sondern werden an den Defekten gestreut. Die Folge ist zum einen makroskopisch eine Änderung der Leitfähigkeit, zum anderen ist dieser Einfluss auch deutlich in STM-Messungen zu sehen, in denen die lokale Zustandsdichte abgebildet wird.

Als einfaches und gut beobachtbares System ist eine einfache Bi(111)-Stufenkante zu nennen. Sie stellt eine eindimensionale Störung dar. Stufenkanten entstehen unweigerlich beim Wachstum des Films und sind durch kontrollierte Wachstumsparameter auch in sehr hoher kristalliner Qualität ohne Defekte auf der Oberfläche zu finden. Untersuchungen zum Einfluss der Ladungsträgerstreuung an einer Bi(111)-Stufenkante wurden ausgehend von einer Kooperation mit unserer Arbeitsgruppe unabhängig und zeitgleich von M. COTTIN ET AL. durchgeführt und in [266] veröffentlicht.

Eine solche Stufenkante eines 20 nm dicken Bi(111)-Films, gewachsen auf einem Si(111)-Substrat, ist in Abb. 6.4 dargestellt. Panel a) zeigt hier das ungefilterte, bei $U_{\text{Bias}} = 1 \text{ mV}$ aufgenommene STM-Bild. An der Stufenkante ist eine Modulation der lokalen Zustandsdichte gut zu erkennen. Die Intensität dieser Modulation liegt im Bereich unterhalb 1 \AA . Daher wurde das Bild entsprechend skaliert und auf die Ebene der Stufe nivelliert. Die Modulation tritt exakt parallel zur Stufenkante auf und zeigt deutlich zwei unterscheidbare Periodizitäten. Am unteren Bildrand ist ein Defekt an der Stufenkante sichtbar, der die sonst perfekt parallele Ausbreitung stört. Um die Höhenmodulation quantitativ auswerten zu können, wurde ein gemitteltes Linienprofil erstellt. Als Basis dienen hier die 150 Linien des in b) dargestellten Bereichs. Dieser ist in a) mit einer blauen Linie markiert. Die Linienprofile wurden gemittelt und schließlich in Abb. 6.4c) aufgetragen. In dieser Form der Darstellung sind die beiden auftretenden Periodizitäten gut zu erkennen. Mit zunehmendem Abstand von der Stufenkante nimmt die Stärke der Modulation der lokalen Zustandsdichte auf der Terrasse ab. In etwa 10 nm Entfernung zeigt sich (in Abb. 6.4c) grün markiert) eine Periodizität von $\lambda_{\text{Fermi}} = \lambda_{\text{F}} = 4,41 \text{ nm}$. Da es sich hier um stehende Wellen handelt, entspricht die sichtbare Modulation der halben charakteristischen Wellenlänge, die in diesem Zusammenhang häufig als Fermiwellenlänge¹ bezeichnet wird. In geringerer Entfernung zur Stufenkante ist jedoch eine andere Periodizität sichtbar. Durch die in grau dargestellten Pfeile lässt sich eine Periodizität von $\lambda_{\text{F,Stufe}} = 2,11 \text{ nm}$ ablesen. Diese zweite, geringere, charakteristische Wellenlänge ist durch die Präsenz der Stufenkante gegeben. Die Stufe führt nicht nur zur Reflexion von Ladungsträgern und dadurch zur Ausbildung von stehenden Wellen. An ihr wird auch ein neuer elektronischer Zustand lokalisiert, der wiederum die Bandstruktur und die Zustandsdichte stört. Somit kommt es hier zur Ausbildung von neuen Zuständen, in die Ladungsträger gestreut werden können. Daher ist an dieser Stelle eine zweite Modulation erkennbar, die die stehenden Wellen der Ladungsträger auf der Terrasse überlagert.

Zur besseren Erkennbarkeit der Höhenmodulation ist in Abb. 6.4d) die STM-Messung noch einmal differenziert dargestellt. In einem weiteren Schritt wurde dieser Datensatz anschließend durch einen FFT-Filter geglättet. Das Ergebnis ist in Panel e) zu erkennen. Zwar ist die Periodizität an

¹Die Bezeichnung als Fermiwellenlänge ist an dieser Stelle jedoch aus unterschiedlichen Gründen irreführend. Zum Einen werden typische Wellenlängen häufig bei unterschiedlicher Tunnelspannung angegeben, weshalb ein Vergleich kaum möglich ist. Zum anderen treten, bedingt durch die komplexe Bandstruktur, zu jeder Tunnelspannung eine ganze Reihe an möglichen Zustandswechseln auf. Das bedingt, dass es zu gegebener Energie mehrere 'Fermiwellenlängen' gibt. In jeder Modulation kann also eine Reihe an unterschiedlichen Periodizitäten erkennbar sein, die jeweils für sich auf einen möglichen Streukanal hindeuten.

dieser Stelle erhalten, dennoch werden im Folgenden als Basis zur Bestimmung von charakteristischen Wellenlängen nicht gefilterte Rohdaten verwendet, um jeglichen Einfluss des FFT-Filters auszuschließen.

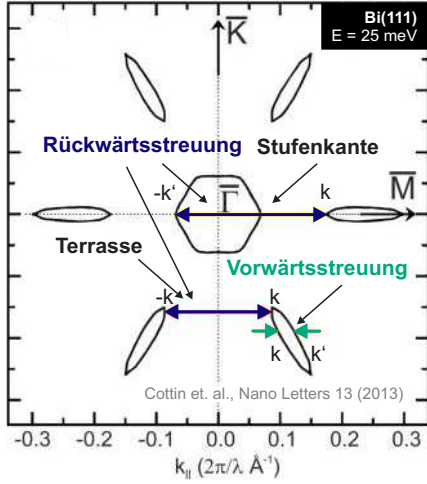


Abbildung 6.5: Fermifläche der Bi(111)-Oberfläche bei $E = 25$ meV. In blau ist Rückwärts- in grün ist Vorwärtsstreuung skizziert. Abbildung übernommen aus [266].

von $+\vec{k}$ zu $+\vec{k}'$ kann durch eine Stufenkante ermöglicht werden, indem ein entsprechender beliebiger Impuls zur Verfügung gestellt wird. Dies ist in Abb. 6.5 in grün dargestellt.

Die in der STM-Messung erkennbaren charakteristischen Wellenlängen lassen folglich einen Rückschluss auf damit verbundene Streukanäle zu und bei Kenntnis der Fermifläche können die Streuvektoren identifiziert werden. Zu beachten ist, dass zur Verifikation der Streukanäle in der reinen Bi(111)-Schicht die charakteristische Wellenlänge verwendet wird, die weiter innen auf der Terrasse zu finden ist, da bedingt durch den elektronischen Zustand an der Stufenkante der Wert $\lambda_{F,Stufe}$ nicht mit der Fermifläche der reinen Bi(111)-Fläche vergleichbar wäre. Der Wert der Wellenlänge, die an der Stufenkante selbst auftritt, ist jedoch ebenfalls charakteristisch und wird daher ebenfalls ausgewertet. Die erhaltenen Werte für die Wellenlängen können über

$$k = \frac{2\pi}{\lambda_F} = 0,142 \text{ \AA}^{-1} \quad (6.1)$$

einem Impulsübertrag zugeordnet werden.

Für die Bi(111)-Terrasse folgt aus $\lambda_F = 4,41$ nm ein Impulsübertrag von $\Delta k = 0,142 \text{ \AA}^{-1}$. Unter Berücksichtigung, dass die in Abb. 6.5 dargestellte Bi(111)-Fermifläche statt für $E = 1$ meV wie die STM-Messung für $E = 25$ meV dargestellt ist, deutet dieser Wert auf eine $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$ Streuung hin, die einen Impulsübertrag von $\Delta k \approx 0,16 \text{ \AA}^{-1}$ benötigt, wie es der untere blaue Pfeil andeutet. Anhand der direkt an der Stufenkante sichtbaren Wellenlänge $\lambda_{F,Stufe,FFT} = 2,11$ nm folgt ein größerer Impulsübertrag von $\Delta k = 0,298 \text{ \AA}^{-1}$. Dieser kann durch den in Abb. 6.5 oberen, blau markierten Streuvektor erklärt werden. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit [266] und zeigt eindeutig, dass eine Stufenkante die sonst in der Bi(111)-Oberfläche unterdrückte Rückstreuung ermöglicht.

Eine weitere Möglichkeit, die in der Messung auftretenden Periodizitäten zu erhalten, ist eine Fourier-Transformation der Messung. Hierbei wird die FFT nicht, wie zuvor gezeigt, als Filter verwendet, sondern direkt auf die Rohdaten angewandt. Eine solche aus den nivellierten Rohdaten gewonnene FFT ist mit der zugehörigen Analyse in Abb. 6.6 zu sehen. Zur besseren Sichtbarkeit

ist das Ergebnis der 2D-FFT des in a) gezeigten Ausgangsbildes mit der Hann-Funktion gewichtet dargestellt. Die Hann-Funktion und andere Fensterfunktionen dienen dazu, Artefakte, die häufig bei der digitalen Signalverarbeitung entstehen, zu unterdrücken. Die Hann-Funktion ähnelt einer Gauß-Verteilungsfunktion und sorgt bei der FFT dafür, dass durch die Periodizität der Diskriminierung des Signals entstehende Artefakte unterdrückt werden. Fensterfunktionen werden sehr vielfältig verwendet und für eine genauere Beschreibung wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [267, 268]. Das Ergebnis der FFT ist in Abb. 6.6b) in Falschfarbendarstellung gezeigt.

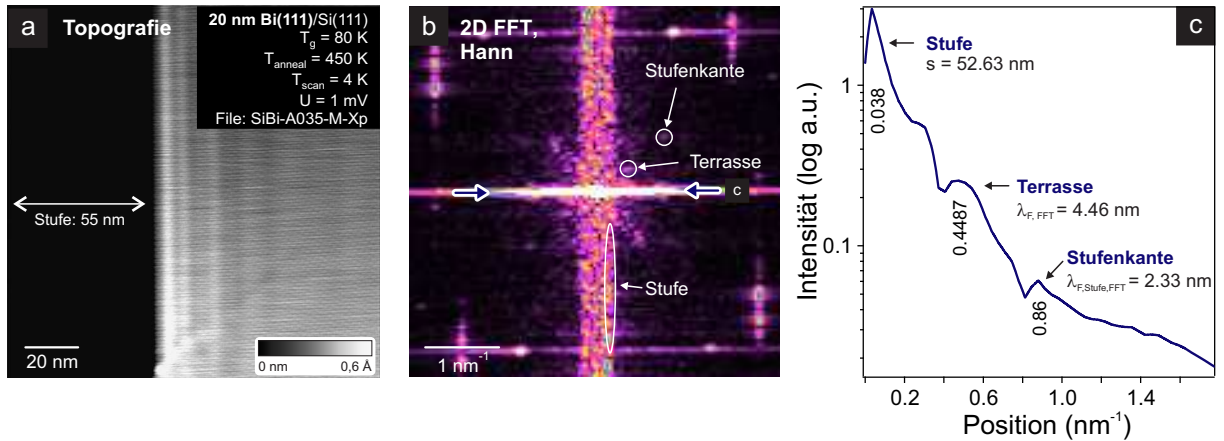


Abbildung 6.6: a) STM-Messung der Bi(111)-Stufenkante aus Abb. 6.4. b) 2D-FFT dieser Messung in Falschfarbendarstellung, dargestellt durch die Hann-Funktion. c) Linienprofil über 3 Linien der FFT, dargestellt in logarithmischer Skala. Zu sehen sind Maxima, die von den Periodizitäten der Intensitätsmodulation auf der Terrasse und der Stufenkante stammen. Weiterhin ist bei $0,038 \text{ nm}^{-1}$ ein sehr scharfer Peak zu sehen, der die große Periodizität der Stufe selbst darstellt. Die Positionen wurden durch Fitten von Gaußfunktionen bestimmt.

Zu sehen ist für kleine k -Werte ein sechszähliges Muster, für größere Werte von k die atomare Ordnung des Systems. In der Mitte verläuft senkrecht ein recht breiter Intensitätsstreifen. Dieser Streifen hat seine Ursache in der Präsenz der Stufe an sich. Er ist recht diffus, da die Periodizität im Bild nur Einmal auftaucht und daher mit keiner Statistik belegt ist. Um nun über einen ganzen Bereich des Ausgangsbildes zu mitteln, wird ein drei Pixel breites Linienprofil durch die FFT gelegt. Diese ist in Panel c) gezeigt. In logarithmischer Darstellung sind drei Intensitätsmaxima erkennbar. Diese Peaks wurden mit Gaußfunktionen gefittet, um ihren Schwerpunkt möglichst genau bestimmen zu können. Die Ergebnisse für die Schwerpunkt-Koordinaten sind in der Abbildung eingetragen. Aus diesen Schwerpunktpositionen lassen sich drei Periodizitäten ablesen. Die Periodizität der Stufe selbst wird durch den kleinsten reziproken Wert von $k_{\text{Bild}} = 0,038 \text{ nm}^{-1}$ repräsentiert. Die beiden bereits in Abb. 6.4 erkennbaren unterschiedlichen Frequenzen zeigen sich natürlich auch in der FFT und sind ebenfalls in Abb. 6.6b) und c) markiert. Über den Wert von $k = 0,449 \text{ nm}^{-1}$ kann die charakteristische Wellenlänge an der Stufenkante ermittelt werden. Es folgt ein Wert von $\lambda_{F, \text{Stufe, FFT}} = 4,46 \text{ nm}$ und bestätigt - wie zu erwarten - den in der STM-Messung direkt ablesbaren Wert von $\lambda_{F, \text{Stufe}} = 4,41 \text{ nm}$. Auch der charakteristische Wert für die Wellenlänge auf der Terrasse kann mit $\lambda_{F, \text{FFT}} = 2,33 \text{ nm}$ den durch Ablesen bestimmten Wert verifizieren. Die Unterschiede zwischen dem direkten Ablesen und der Ermittlung der FFT liegen nur im Bereich einiger Prozent. Zur späteren Vergleichbarkeit der charakteristischen Wellenlängen nach Einbettung verschiedener Verunreinigungen muss jedoch ein vergleichbares Verfahren zur Ermittlung der charakteristischen Wellenlänge angewandt werden. Durch die zugrundeliegende höhere Statistik werden im Folgenden, die durch FFT ermittelten Werte als die Werte mit höherer Genauigkeit angesehen.

Ladungsträgerinterferenzeffekte treten in STM-Messungen jedoch nicht nur bei solch geringen Tunnelspannungen auf. Das Auswerten dieser Modulation nahe der Fermienergie zeigt sich jedoch als sehr geschickt. Eine STM-Messung bei beispielsweise $U_{\text{Bias}} = 1$ V bildet alle Zustände zwischen der Fermienergie und dem angelegten Tunnelpotential ab. Besonders bei der stark anisotropen und nicht linearen Bandstruktur von Bi führt das dazu, dass auftretende Ladungsträgerinterferenzeffekte ausschmieren, da im Wesentlichen über alle Zustände gewichtet mit der Tunnelwahrscheinlichkeit innerhalb des Potentialbereichs integriert wird. Um dieses Problem bei höheren Tunnelspannungen zu umgehen, kann z. B. auf die Messtechnik der dI/dU -Messung zurückgegriffen werden. Hier wird bei einer festen Tunnelspannung eine zusätzliche Modulation durchgeführt und so ein direktes Abbild der Zustandsdichte erhalten. Besonders bei sehr geringen Tunnelspannungen im Bereich einiger mV ist diese Methode jedoch nicht anwendbar, da hier eine Modulation in der Größenordnung der eigentlichen Tunnelspannung vorliegt oder diese sogar übersteigt und im schlimmsten Falle einen Potentialumschlag zur Folge hätte. Falls die Regelung hierauf nicht programmiert ist, könnte das im schlimmsten Fall einen Verlust der Tunnelspitze durch einen Probenkontakt verursachen.

Da die Ladungsträger im Oberflächenzustand nur in definierte Zustände streuen können, und diese Zustände durch die komplexe Bandstruktur eine starke Dispersion zeigen, muss auch die in den STM-Messungen sichtbare Modulation eine Dispersion zeigen. Tatsächlich ist bereits mit bloßem Auge sichtbar, dass die von der Bi(111)-Stufenkante ausgehende Höhenmodulation ihre Periodizität mit der verwendeten Tunnelspannung U_{Bias} ändert. Die Topologie-Daten hierzu sind im Detail im Anhang zu finden (siehe Abb. 9.3 und Abb. 9.4). Zusammenfassend sind die Daten Abb. 6.7 und Tab. 6.1 dargestellt.

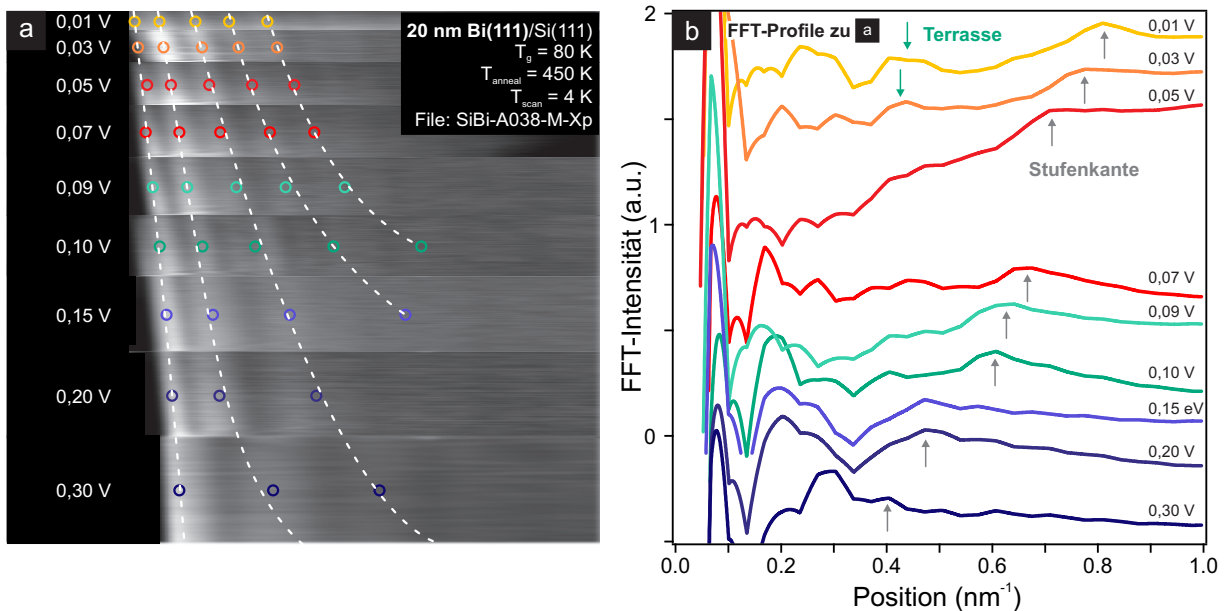


Abbildung 6.7: a) Übersicht von STM-Messungen der Bi(111)-Stufenkante bei unterschiedlichen Tunnelspannungen U_{Bias} . Die Höhe der Einzelmessungen ist dabei mit Wurzel der Tunnelspannung $\sqrt{U_{\text{Bias}}}$ skaliert. Alle Einzelmessungen sind in Abb. 9.3 und Abb. 9.4 im Anhang zu finden. In weiß sind zur besseren Sichtbarkeit der Dispersion Maxima der stehenden Wellen für die unterschiedlichen Tunnelspannungen verbunden. b) FFT-Profile der in a) dargestellten STM-Messungen für die unterschiedlichen Tunnelspannungen. Markiert ist der Peak, der auf die Wellenlänge an der Stufe (in grau) bzw. der Terrasse (in grün) hindeutet. Alle Profile basieren auf den in Abb. 9.3 und Abb. 9.4 dargestellten Profilen. Zusätzlich wurde hier eine Untergrundkorrektur angewendet.

Mit zunehmender Tunnelspannung U_{Bias} wird die Wellenlänge der an der Stufenkante sichtbaren Modulation größer. Dies ist qualitativ anhand der Auswahl, der in Abb. 6.7a) dargestellten, STM-Messungen zu sehen. Da die verwendete Schrittweite der Tunnelspannung nicht einheitlich ist, wurde hier empirisch die Höhe der Einzel-Messungen mit der Wurzel der Tunnelspannung $\sqrt{U_{\text{Bias}}}$ skaliert. Zur besseren Sichtbarkeit der Dispersion wurden gut erkennbare Maxima der Modulation durch offene Kreise markiert und mittels der gestrichelten weißen Linie verbunden. Es ist klar zu erkennen, dass die charakteristische Wellenlänge zunimmt. Um dies auch quantitativ auswerten zu können, wurden FFT der einzelnen STM-Messungen durchgeführt. Die einzelnen FFT-Analysen sind aus Platzgründen hier nicht dargestellt und sind stattdessen in Abb. 9.3 und Abb. 9.4 im Anhang zu finden. Um die in den FFT-Daten enthaltenen Periodizitäten auszuwerten, wurden Linienprofile durch die 2D-FFT-Daten gelegt. Diese sind nach Untergrundabzug in Abb. 6.7b) für die unterschiedlichen Tunnelspannungen dargestellt. Der Untergrundabzug geschah dabei empirisch durch die Subtraktion einer Potentialfunktion.

In den Linienprofilen ist mit grauen Pfeilen, von oben rechts abnehmend, die Periodizität markiert, die der charakteristischen Wellenlänge entspricht, die an der Stufenkante lokalisiert ist. Der zweite sichtbare Wert für die Periodizität auf der Terrasse ist in diesen Daten leider nur für die ersten beiden, geringsten Werte von U_{Bias} zu sehen. Weiterhin kann auch die Periodizität an der Stufenkante nicht über den gesamten messbaren Spannungsbereich detektiert werden. Ab einer Tunnelspannung von etwa $U_{\text{Bias}} = 300 \text{ mV}$ ist die Modulation nicht mehr sichtbar. Die Ursache für den verschwindenden Kontrast liegt im verwendeten Messverfahren und wird im nächsten Absatz erläutert. Alle aus den Profilen gewonnenen Daten und charakteristischen Wellenlängen sind in Tab. 6.1 dargestellt.

Energie $U_{\text{Bias}}(\text{V})$	$k_{\text{Stufe}}(\text{nm}^{-1})$	$\lambda_{\text{Stufe}}(\text{nm})$	$k_{\text{Terrasse}}(\text{nm}^{-1})$	$\lambda_{\text{Terrasse}}(\text{nm})$	$k_{\text{Stufe}}/k_{\text{Terrasse}}$
0,001	0,861	2,33	0,449	4,45	1,92
0,01	0,828	2,42	0,450	4,44	1,84
0,03	0,768	2,60	0,404	4,95	1,90
0,05	0,668	2,99	0,382	5,24	1,75
0,07	0,681	2,94			
0,09	0,599	3,34			
0,1	0,575	3,48			
0,15	0,425	4,71			
0,2	0,402	4,98			
0,3					

Tabelle 6.1: In STM-Messungen an der Bi(111)-Stufenkante auftretende Periodizitäten und charakteristische Wellenlängen als Funktion der Tunnelspannung $U_{\text{Bias}}(\text{V})$. Die zugehörigen Topografiedaten und Profile sind in Abb. 6.7 und in Abb. 9.3 und Abb. 9.4 im Anhang zu finden.

Die anhand dieser Daten sichtbare Dispersion der charakteristischen Wellenlänge ist in Abb. 6.8 dargestellt. Um an dieser Stelle jedoch weitere quantitative Aussagen machen zu können, bedarf es einer genaueren Betrachtung der Messdaten und der verwendeten Messmethode. Im Gegensatz zu [266] sind die STM-Messungen, die den FFT-Profilen und damit auch den charakteristischen Wellenlängen zugrunde liegen, keine dI/dU -Messungen, sondern sie sind im constant-current-Modus entstanden. Bei dI/dU -Messungen wird bei einer Tunnelspannung U_{Bias} die Tunnelspannung zusätzlich mit U_{mod} im Bereich einiger mV variiert und die Ableitung des Tunnelstroms nach der Tunnelspannung gemessen. Dies bildet die lokale Zustandsdichte bei gegebener Tunnelspannung $U_{\text{Bias}} \pm U_{\text{mod}}$ ab. Im Gegensatz hierzu sind bei einer STM-Messung im constant-current-Modus alle Zustände bis zur gewählten Tunnelspannung U_{Bias} zu sehen. Die STM-Messung integriert folg-

lich über alle bis zu U_{Bias} be- bzw. unbesetzten Zustände. Das ist auch der Grund für den mit zunehmender Tunnelspannung verschwindenden Kontrast.

Die unterschiedliche Messmethode stellt an dieser Stelle jedoch keinen Nachteil dar. Zum Einen kann durch Ableiten der entsprechenden Daten auch nachträglich eine Identifikation der auftretenden Streukanäle durchgeführt werden, zum Anderen dienen die hier gewonnenen Daten in erster Linie zur Identifikation der, in Kap. 7 vorgestellten, barrierefrei eingebauten Defekte. An diesen Defekten ist - wie später beschrieben - analog zu den in Kap. 6.3 vorgestellten STM-Messungen an einzelnen Bi-Atomen auf Bi(111), ein ausgeprägtes Muster der gemessenen scheinbaren Höhe zu erkennen. Dieses Streupattern hat seinen Ursprung in Abschirmeffekten, vergleichbar mit Friedell-Oszillationen. Durch die Analyse der auftretenden charakteristischen Wellenlängen dieser Streupattern lässt sich im Vergleich mit diesen Daten, die an einer Bi(111)-Stufenkante gewonnen wurden, darauf schließen, dass die lokale Modulation der Zustandsdichte beim Effekt des barrierefreien Einbaus auf das verwendete Substrat zurückzuführen ist.

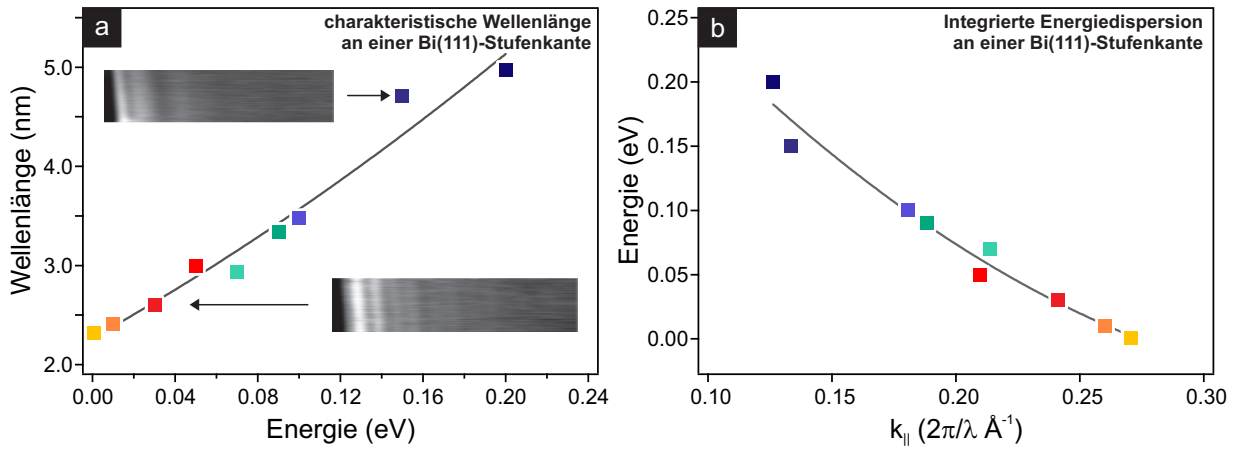


Abbildung 6.8: a) Auftragung der charakteristischen Wellenlänge als Funktion der Energie $E(\text{eV})$. b) Auftragung der sichtbaren Dispersion, d. h. Energie als Funktion des reziproken Impulsvektors $k_{||}(2\pi/\text{\AA}^{-1})$.

6.3 Adsorption von Bismuth-Adatomen auf Bi(111)

Im Folgenden wird der Einfluss von geringsten Mengen an Bi-Adatomen auf die elektrische Leitfähigkeit und damit, durch den 2D-Transport in der Bi-Oberfläche, auf den Oberflächenzustand vorgestellt. Die zuerst vorgestellten Daten zur Leitfähigkeit stammen von G. JNAWALI [35]. Die STM-Messungen sind im Rahmen dieser Arbeit entstanden. Durch die Aufbringung von Bi auf einem Bi-Film können gezielt morphologische Defekte wie Adatome und Inseln erzeugt werden, die als Elektron-Streuzentren dienen. Die Experimente wurden an einem 9 nm dicken Bi(111)-Film durchgeführt, der auf einem Si(001)-Substrat gewachsen wurde. Weitere Details zur Präparation sind in [32, 33, 165] zu finden. Die Widerstandsmessung wurde unter Verwendung von aufgedampften WO_2 -Kontakten nach der Probenpräparation *in-situ* in 4-Punkt Geometrie von G. JNAWALI durchgeführt [260]. Um keinen Beitrag der Leitfähigkeit vom Substrat zu erhalten, wurden gering p-dotierte Si(001)-Wafer mit einer Fehlneigung unter $0,2^\circ$ verwendet. Der reine Bi-Film zeigt direkt nach dem Wachsen einen Widerstand von $R_0 = 7 \text{ k}\Omega$ bei einer Temperatur von $T = 80 \text{ K}$. Dies entspricht einem anfänglichen Schichtwiderstand von $\rho_{0,80 \text{ K}} = 2300 \Omega/\square$ bzw. $\rho_{0,300 \text{ K}} = 760 \Omega/\square$, was in guter Übereinstimmung mit der Literatur ist [36, 250].

Um den Widerstand als Funktion der Bedeckung, insbesondere für geringste Bedeckungen, kontrolliert messen zu können, wurde von G. JNAWALI das zusätzliche Bi mit einem sehr niedrigen Fluss auf den Bi-Film aufgebracht. Zuerst bleiben für geringste Bedeckungen einzelne Bi-Adatome auf der Oberfläche, die erst ab einer Bedeckung von ungefähr 0,005 BL beginnen zu kleinen 2D-Inseln [31] zusammen zu wachsen. Abbildung 6.9 zeigt den erhaltenen Zusammenhang zwischen Widerstand und Schichtdicke. Der gemessene relative Schichtwiderstand $\Delta R/R_0 = (R(\theta) - R_0)/R_0$ ist in blau gestrichelt aufgetragen. Generell ist zu sehen, dass der Widerstand bis zu einer Bedeckung von 0,5 BL je nach vermessener Probe um etwa 10 – 20 % zunimmt². Bemerkenswert ist besonders der Anfangsbereich dieses Verlaufs, im Inset noch einmal vergrößert dargestellt. Der Schichtwiderstand steigt bereits binnen 0,005 BL linear um 2 % an. Da sich in diesem Bereich noch keine 2D-Inseln ausgebildet haben, ist durch die lineare Adsorption von zusätzlichen Streuzentren an dieser Stelle auch ein linearer Verlauf zu erwarten. Durch die Abweichung des linearen Verhaltens (grau gestrichelte Linie) ist zu erkennen, dass ab 0,45 % einer BL die Bildung von 2D-Inseln einsetzt.

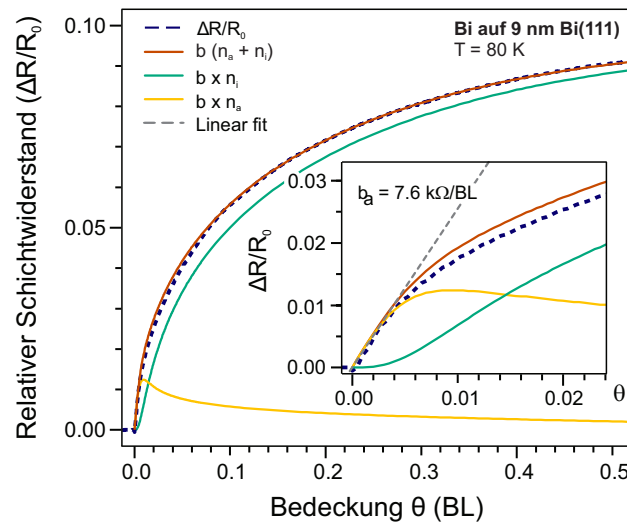


Abbildung 6.9: Messung des relativen Schichtwiderstandes $\Delta R/R_0$ (Normierung $R_0 = 7 \text{ k}\Omega$) als Funktion der Bedeckung (blau gestrichelt) von G. JNAWALI [35]. Aufgebracht wurde Bi bei $T = 80 \text{ K}$ auf einen zuvor gewachsenen 9 nm dicken Bi(111)-Film. Der Verlauf der Daten wurde unter Berücksichtigung des Streuquerschnitts von einzelnen Adatomen n_a und Inseln n_i gefittet. Insgesamt ergibt der Fit den in rot dargestellten Verlauf. Die daraus resultierenden Werte mit dem Streuquerschnitt b , $b \times n_a$ und $b \times n_i$ für die Adatome und Inseln sind in gelb bzw. grün dargestellt. Das Inset zeigt eine Vergrößerung des Bereichs kleinster Bedeckungen bis 0,02 BL Bi. Abbildung übernommen aus der eigenen Publikation [165].

Um die gewonnenen Daten fitten zu können, wird ein Model verwendet, das den Einfluss von einzelnen Adatomen und nukleierten Inseln auf das durch die Zunahme der Oberflächenrauigkeit zurückzuführende, ansteigende Streuverhalten beschreibt. Nach der Matthiessenschen Regel [37] kann der spezifische Widerstand eines Systems für mehrere unabhängige Streuprozesse geschrieben werden als:

$$\rho = \sum_i \rho_i. \quad (6.2)$$

Da aufgrund des ausgeprägten Oberflächenzustandes davon auszugehen ist, dass die starke Änderung der Oberflächenmorphologie durch aufgebraute Adsorbatatome einen starken Einfluss auf

²Die Variation in der zu beobachten Widerstandsänderung wird auf geringfügige Änderungen der Probenbeschaffenheit, Fehlneigung und damit verbundene Stufendichte und Elektromigrationseffekte zurückgeführt. Der ungefähre Bereich der Widerstandsänderungen wird ebenfalls durch die vorgestellten Magnetotransport-Messungen (siehe Kap. 8) bestätigt.

das Streuverhalten hat, wird ein Hintergrundbeitrag τ_0 und ein Beitrag durch die Änderung der Oberflächenmorphologie τ_s angenommen.

$$\rho = \frac{m^*}{ne^2\tau_t} = \frac{m^*}{ne^2} \left(\frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_s} \right) = \rho_0 + \rho_s \quad (6.3)$$

m^* ist hierbei die effektive Masse und n ist die Ladungsträgerdichte in der Oberfläche. Da die Experimente bei einer konstanten Temperatur von $T = 80$ K unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt wurden und durch das UHV auch ein Einfluss von Störatomen ausgeschlossen werden kann, ist die auftretende Streuung nur durch das adsorbierte Bi zu erklären. Der gemessene Gesamtwiderstand schreibt sich also zu

$$R_{\text{tot}} = R_0 + R_s. \quad (6.4)$$

Das bedeutet, dass die Änderung im Widerstand $\Delta R = (R_{\text{tot}} - R_0) = R_s$ einzig durch die von den Adatomen verursachte Zunahme an Streuung hervorgerufen wird. Das bedeutet weiter, dass bei gegebener Fermigeschwindigkeit v_F die Streuzeit τ_s invers proportional zur Streulänge l_s und damit proportional zur Dichte an Streuzentren n_s ist. Folglich gilt:

$$R_s \propto \frac{1}{\tau_s} = \frac{v_F}{l_s} \propto n_s \quad (6.5)$$

Um nun die Adatomdichten n_a und die Inseldichten n_i aus dem gemessenen Verlauf zu bestimmen, muss dieser gefittet werden. Es wird eine Molekularfeld-Theorie angewendet, die eine Anzahl an miteinander wechselwirkenden Teilchen in einem externen Feld betrachtet. Hierbei wird als Näherung das Feld als von den Teilchen unabhängig und konstant betrachtet [269]. Die Ratengleichungen dazu sind nach [270, 271]:

$$\frac{dn_a}{dt} = f - 2k_1n_a^2 - k_2n_an_i - f(f \cdot t - n_a) - 2fn_a \quad (6.6)$$

$$\frac{dn_i}{dt} = k_1n_a^2 + fn_a \quad (6.7)$$

wobei f die Depositionsrates und t die Depositionszeit ist. k_1 und k_2 sind die Adatom-Adatom- und Adatom-Insel-Einfangraten. Die Erläuterung der in Gl. 6.6 angeführten Terme ist:

- $+f$: ansteigende Adatomdichte n_a , durch die stetige Deposition mit konstantem Fluss f .
- $-2k_1n_a^2$: Verlust an Adatomen durch Kollision zweier Adatome.
- $-k_2n_an_i$: Verlust an Adatomen durch Einfang einzelner Adatome von einer Insel.
- $-f(f \cdot t - n_a)$: Verlust an Adatomen, falls das deponierte Adatom direkt auf eine Insel trifft.
- $-2fn_a$: Verlust an Adatomen, falls das deponierte Adatom auf ein weiteres Adatom trifft.

Für Gl. 6.7 entsprechend:

- $+k_1n_a^2$: Anstieg der Inseldichte n_i durch Adatom-Adatom-Kollision.
- $+fn_a$: Anstieg der Inseldichte n_i falls das deponierte Adatom direkt auf eine Insel trifft.

Unter der Annahme das $k_1 = k_2 = k$ [165, 272, 273] wurden die Gleichungen 6.6 und 6.7 numerisch gelöst. Die errechnete Inseldichte n_i zeigt dabei einen quadratischen Anstieg mit der Bedeckung, was in guter Übereinstimmung mit [31] ist.

Mit Gl. 6.4 und Gl. 6.5 folgt dann der Zusammenhang aus dem gemessenen Widerstandsabfall und den simulierten Ladungsträgerdichten:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_s}{R_0} = b_a n_a(\theta) + b_i(\theta) n_i(\theta). \quad (6.8)$$

Hierbei ist b_a die Streueffektivität eines einzelnen Adatoms und $b_i(\theta)$ die Streueffektivität von 2D-Inseln. Diese sei hier von der Bedeckung und damit der Größe der Inseln abhängig. Der Wert für die Streueffektivität eines einzelnen Adatoms lässt sich aus dem in Abb. 6.9 in grau gestrichelt dargestellten linearen Anstieg zu $b_a = 7,6 \text{ k}\Omega$ bestimmen. Um nun die Inseldichte $n_i(\theta)$ zu bestimmen, müssen die Messdaten mit dem Modell gefittet werden. Unter Berücksichtigung aller freien Parameter ergibt sich dabei ein überraschender Sachverhalt: Den besten Fit für die Messdaten erhält man für den Fall $b_a = b_i(\theta) = \text{const.} \equiv b$. Das bedeutet, dass die Streueffektivität kleiner 2D-Inseln mit der Streueffektivität von einzelnen Adatomen identisch ist. Die einzelnen Dichten sind neben den Messdaten (blau gestrichelt) und dem Fit (rot) noch einmal separat in Abb. 6.9 dargestellt. Der Anteil der Inseln ist in grün, der Anteil der einzelnen Adatome in gelb dargestellt. Das Modell lässt zusammenfassend eine vollständige Beschreibung der Messdaten zu.

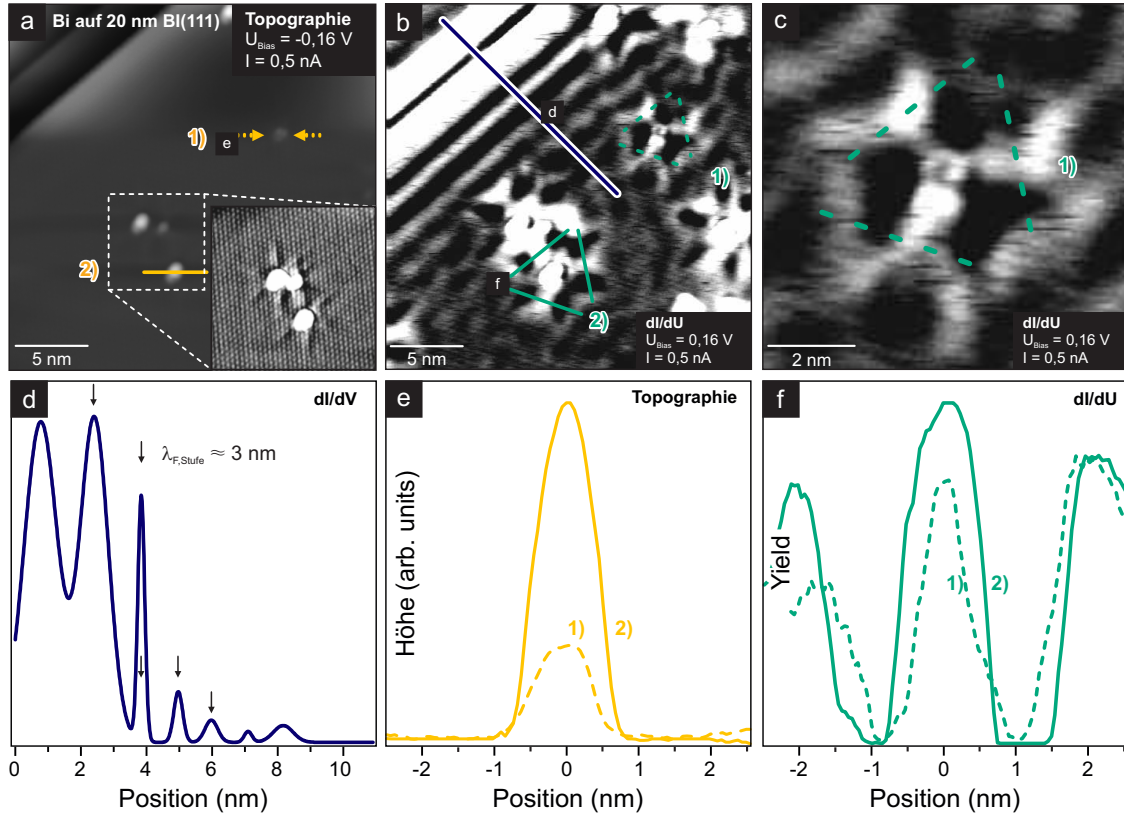


Abbildung 6.10: a) STM-Messung im *constant-current*-Modus einer 20 nm dicken Bi(111)-Schicht, die auf einem Si(001)-Substrat gewachsen wurde. Mit 1) markiert ist ein einzelnes Bi-Adatom auf der Oberfläche, 2) zeigt ein Cluster aus etwa 10-15 Bi-Adatomen. Das Inset zeigt den markierten Bereich noch einmal in atomarer Auflösung. Es sind sehr schwache dreizählige Muster zu erkennen. Im oberen Bildbereich sind Terrassen zu sehen, die durch die BL-Stufenhöhe voneinander getrennt sind. b) dI/dU -Messung mit $U_{\text{Bias}} = 0,16 \text{ V}$ der in a) dargestellten Fläche. Deutlich zu erkennen sind die FRIEDEL-Oszillationen, ein Muster aus stehenden Wellen, erzeugt durch Interferenz von an der Stufenkante gestreuten Elektronen. Die mit 1) und 2) markierten Stellen zeigen ebenfalls ein ausgeprägtes Streupattern. c) Vergrößerung der in b) mit 1) markierten Stelle. Das anisotrope dreizählige Muster ist deutlich zu erkennen. d) Das Linienprofil entlang der in b) markierten Richtung lässt an der Stufe auf eine charakteristische Wellenlänge von $\lambda_{F, \text{Doppelstufe}} \approx 3 \text{ nm}$ schließen. e) und f) zeigen Linienprofile entsprechend den in a) und b) markierten Stellen. Abbildung übernommen aus der eigenen Publikation [165].

Um diese ungewöhnliche Aussage zu unterstützen, wurde im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss von einzelnen Bi-Adatomen und kleinen 2D-Inseln auf den Bi-Oberflächenzustand untersucht. Abbildung 6.10a) zeigt eine constant-current STM-Messung eines 20 nm dicken Bi(111)-Films, der auf Si(001) nach dem zuvor erläuterten Rezept gewachsen wurde. Die STM-Messungen wurden im BROOKHAVEN NATIONAL LAB, New York, mit einem CREATEC LT-STM bei $T = 5$ K durchgeführt. Auf die Bi(111)-Oberfläche wurde bei $T = 5$ K eine sehr geringe Menge zusätzliches Bi adsorbiert. Die Bedeckung entspricht etwa 1/1000 BL. Zu sehen sind neben der ebenen Bi-Fläche oben links im Bild zwei Bi(111)-BL-Stufen und zusätzliche Störungen. Die mit 1) markierte Störung stellt dabei ein einzelnes Bi-Adatom dar, wogegen 2) eine kleine 2D-Insel ist. Linienscans durch die Topografie sind in Abb. 6.10e) dargestellt und zeigen einen deutlichen Unterschied in der Größe.

Durch Änderung des STM-Tunnel-Modus wurde das in Abb. 6.10b) gezeigte Bild gewonnen. Es zeigt den selben Flächenausschnitt, jedoch in einer dI/dU -Messung. Der hell/dunkel Kontrast, der an dieser Stelle sichtbar ist, lässt sich auf eine Änderung der lokalen Zustandsdichte und damit direkt auf einen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit zurückführen. In dieser Abbildung sind im Wesentlichen zwei Dinge zu erkennen: Die zuvor sichtbare Stufenkante ist Ursprung eines sehr ausgeprägten Streumusters, welches durch eine stehende Welle von gestreuten Elektronen verursacht wird [116, 266]. Weiterhin zeigen die zuvor markierten Bi-Adsorbatatome bzw. Inseln ein stark anisotropes, dreizähliges Streumuster. Dieses anisotrope Muster kann durch die Superposition von gestreuten ebenen Wellen in einer hoch anisotropen Fermifläche erklärt werden [252]. Diese Streumuster belegen den zuvor durch den Fit der Messdaten bestimmten Zusammenhang $b_a = b_i = b$. Während die Defekte 1) und 2) in der Topologie einen Unterschied der Größe von etwa einem Faktor drei aufweisen, sind die Amplituden ihrer Streupattern etwa identisch.

Anhand dieses ausgeprägten Musters lässt sich, durch den in Abb. 6.10d) gezeigten Linienschnitt für die stehende Welle an einer Stufenkante bei $U_{\text{Bias}} = 0,16$ V eine charakteristische Wellenlänge von etwa $\lambda_{\text{F,Doppelstufe}} \approx 3$ nm beobachten. Dieser Wert ist größer als die durchschnittliche Inselgröße, die sich aus dem Fit in dem Bereich aus Abb. 6.9 in der Größenordnung von 15 Atomen befindet. Im Vergleich mit den Daten aus Tab. 6.1 scheint dieser Wert etwas zu gering zu sein. Zu erwarten wäre hiernach ein Wert von etwa $\lambda_{\text{F,Stufe}} = 4,75$ nm. Die Ursache für diese Abweichung kann hier in der Anwesenheit der Bi(111)-Doppelstufe liegen. Durch die Doppelstufe ist der lokalisierte Zustand der Störung der perfekten Bi(111)-Oberfläche modifiziert, sodass es lokal durchaus zum Auftreten einer anderen charakteristischen Wellenlänge kommen kann.

Durch die nun gegebenen Größen lässt sich der Streuquerschnitt eines einzelnen Bi-Adatoms auf der Bi(111)-Fläche berechnen. Ausgangspunkt dafür ist die Leitfähigkeit im Rahmen der Drude-Theorie:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{n_e e^2 \tau}, \quad (6.9)$$

wobei ρ der spezifische Widerstand, σ die Leitfähigkeit, τ die mittlere Streuzeit und $n_e = 7 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ die Elektronendichte ist. Der spezifische Widerstand ρ lässt sich einfach über den gemessenen Wert R_0 und die Größe der Probe berechnen:

$$\rho = \frac{B}{L} \cdot R_0. \quad (6.10)$$

Mit der mittleren freien Weglänge l und der Fermigeschwindigkeit v_F ist die mittlere Stoßzeit definiert als:

$$\tau = \frac{l}{v_F} \quad (6.11)$$

und die mittlere freie Weglänge ist

$$l = \frac{1}{n_a \cdot s}, \quad (6.12)$$

wobei n_a die Adatomdichte und s der Streuquerschnitt ist. Mit dem Wert b_a , der aus Abb. 6.9 folgt, lässt sich dann der Schichtwiderstand mit der Dichte an Streuzentren n_a verknüpfen:

$$\rho = b_a n_a \stackrel{\text{Gl. 6.9}}{=} \frac{m}{n_e e^2 \tau} \stackrel{\text{Gl. 6.11}}{=} \frac{m \cdot v_F}{n_e e^2} l \stackrel{\text{Gl. 6.12}}{=} \frac{m v_F}{n_e e^2} n_a s \quad (6.13)$$

und damit ist der Streuquerschnitt eines einzelnen Bi-Adatoms:

$$s = b_a \frac{n_e e^2}{m v_F} = b_a \frac{n_e e^2}{\hbar k_F} = b_a \frac{n_e e^2 \lambda_F}{h} \approx 4 \cdot 10^{-12} \text{ m}. \quad (6.14)$$

Dieser Wert in der Größenordnung einiger pm zeigt, dass der Einfluss einzelner Bi-Adatome als Streuzentren recht gering ist, obwohl sich die Mehrzahl der Ladungsträger im OF-Zustand befindet.

Die Messung des Schichtwiderstandes eines Bi-Films als Funktion einer zusätzlichen Bi-Bedeckung zeigt, dass bereits geringste Mengen an zusätzlichen Adsorbatatomen einen starken Einfluss auf die Leitfähigkeit des Films haben. Um dieses Verhalten zu modellieren, wurde eine Molekularfeld-Theorie verwendet. Das Ergebnis des Fits ist, dass für sehr kleine Bedeckungen der Streuquerschnitt eines einzelnen Adatoms mit dem Streuquerschnitt einer kleinen 2D-Insel nahezu identisch ist. Diese These wurde durch LT-STM-Messungen bestätigt, in denen durch ein stark anisotropes, dreizähliges Streupattern zu erkennen ist, dass der Einfluss von Adsorbatatomen und kleinen Inseln auf die lokale Zustandsdichte nahezu identisch ist. Anhand des stehende Wellen Musters der an einer Doppelstufenkante gestreuten Elektronen lässt sich eine charakteristische Wellenlänge von $\lambda_{F, \text{Doppelstufe}} \approx 3 \text{ nm}$ bestimmen. Damit folgt ein Streuquerschnitt eines einzelnen Bi-Adatoms von $\sigma \approx 4 \cdot 10^{-12} \text{ m}$.

7 Single Black Defects

Im Wesentlichen ist die Motivation dieses Kapitels als weiterführende Untersuchung zu Kap. 6 zu verstehen. Der Einfluss von einzelnen Bi-Adatomen auf die lokale Bi(111)-Zustandsdichte und der damit verbundene Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Systems wurden bereits ausführlich in Kap. 6 diskutiert. Wo einzelne Bi-Atome als Adatome auf dem Bi(111)-Film vorliegen, ist bei der Untersuchung des Einflusses weiterer Atome auf das Bi(111)-System eine Besonderheit aufgefallen. Während die Bi-Atome nach dem Aufdampfen im STM bei gewöhnlichen Tunnelspannungen von etwa 2 V als Adatome sichtbar sind, fiel erstmals bei der Verwendung von Co als Adsorbatsystem auf, dass nach dem Aufbringen auf die Bi(111)-Oberfläche bei $T = 5$ K keine Co-Adsorbataatome zu sehen sind. Der Inhalt dieses Kapitels orientiert sich an der eigenen Publikation [274].

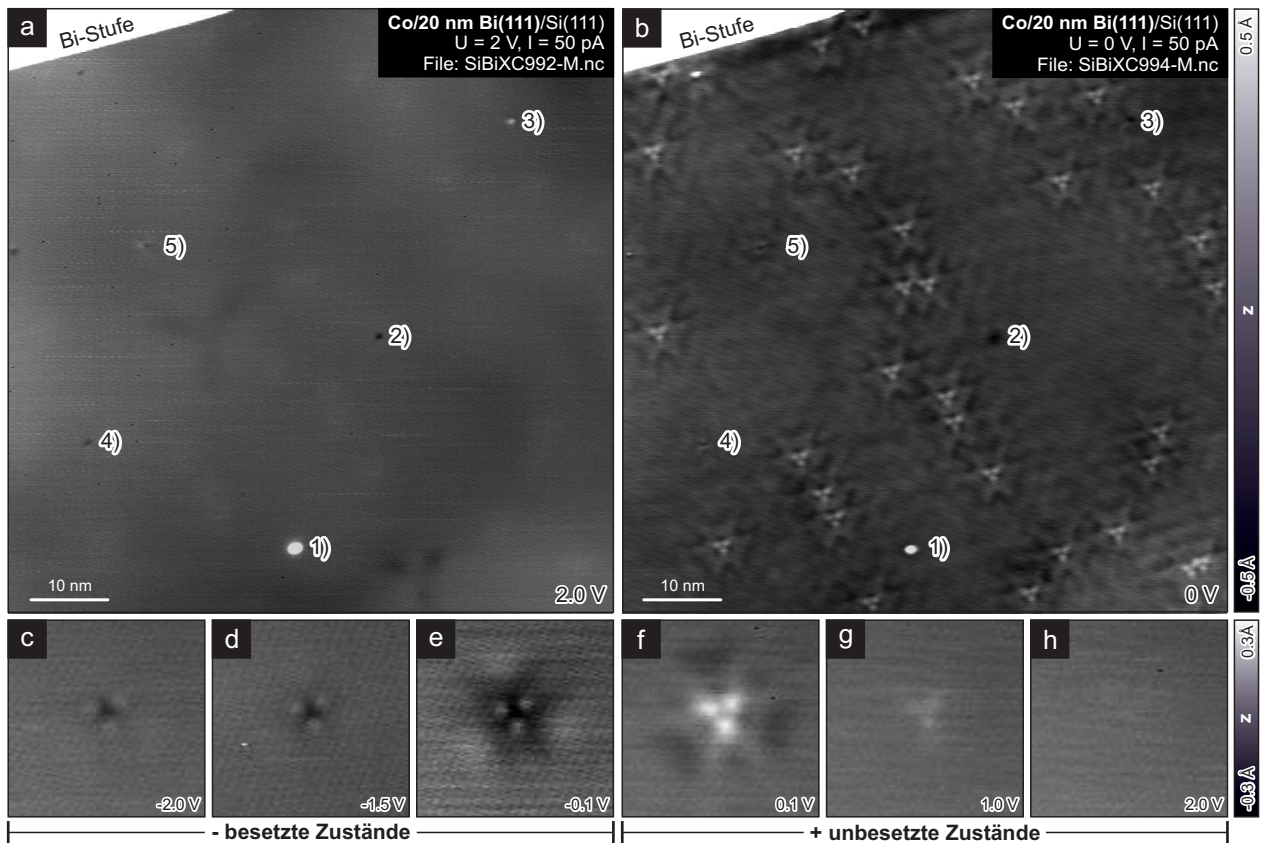


Abbildung 7.1: a) STM-Messung eines 20 nm dicken Bi(111)-Films nach dem Aufdampfen von Co im constant-current-Modus bei $U_{\text{Bias}} = 2$ V, $I = 0,05$ nA. Mit 1)-5) sind unterschiedliche Oberflächendefekte markiert b) Identischer Bildausschnitt bei $U_{\text{Bias}} = 0$ V. Neben den zuvor markierten Defekten sind nun sternförmige, sechsfache Streupattern zu erkennen. Beide Bildausschnitte sind $80 \text{ nm} \times 80 \text{ nm}$ groß. c) – h) stellen eine Serie von einzelnen eingebauten Co-Atomen für verschiedene Tunnelspannungen $-2 \text{ V} < U_{\text{Bias}} < 2 \text{ V}$ dar. Die z -Skalierung ($-0,3 \text{ \AA}$ bis $0,3 \text{ \AA}$) ist für alle Bilder in c)-h) identisch. Abbildung übernommen aus Abb. 1 der eigenen Publikation [274].

Abbildung 7.1 zeigt genau dieses unerwartete experimentelle Ergebnis und dient an dieser Stelle als Grundlage für die weitere Beschreibung. Als Basis-Film wurde ein 20 nm dicker Bi(111)-Film verwendet, der auf einem Si(111)-Substrat gewachsen wurde. Experimentelle Details folgen im nächsten Abschnitt. Auf den Basis-Film wurden, ohne die Probe zu bewegen, im LT-STM bei $T = 5$ K einzelne Co-Atome aufgebracht. Mit einzelnen Co-Atomen ist an dieser Stelle eine Bedeckungsdichte von unter 0,005 ML gemeint. Die anschließende STM-Messung ist in Abb. 7.1a) dargestellt und zeigt auf der Größe von $80 \times 80 \text{ nm}^2$ keine Adatome. Es wurde dabei mit $U_{\text{Bias}} = 2 \text{ V}$ eine typische Tunnelspannung verwendet. Bis auf die mit 1) - 5) markierten Defekte ist der Film epitaktisch glatt. Die z-Skala reicht von 0 Å bis 1 Å und zeigt im oberen linken Bildrand eine Bi(111)-Stufe. Erst durch das Reduzieren der Tunnelspannung zu Werten nahe der Fermienergie U_{Fermi} (dargestellt in Abb. 7.1b) bei $U_{\text{Bias}} = 0 \text{ V}^1$) erscheinen auf der gesamten Oberfläche einzelne sternförmige, sechsfache Streumuster (engl. ugs.: single black defects, SBD), die, wie gut erkennbar ist, eindeutig nicht von den zuvor mit 1)-5) markierten Defekten stammen. Die Dichte dieser anisotropen Streumuster skaliert, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, mit der Menge der aufgebrachten Co-Atome, weshalb das Auftreten eines solchen Streupatterns als 'Fingerabdruck' eines Co-Atoms gesehen werden muss.

Bereits an dieser Stelle lässt sich die Aussage treffen, dass sich die aufgebrachten Co-Atome nicht wie übliche Adsorbatatome verhalten. Beim Vergleich mit der Adsorption von einzelnen Bi-Atomen auf der Bi(111)-Oberfläche (siehe hierzu Abb. 6.9 und Kap. 6.3), sind die aufgebrachten Co-Atome bei typischen Tunnelspannungen von $U_{\text{Bias}} = 2 \text{ V}$ im STM-Bild nicht sichtbar. Die Bi-Adatome sind hingegen in allen Spannungsbereichen als morphologischer Effekt auf der Bi-Oberfläche sichtbar. Hier scheint der Bi-Film nach der Adsorption jedoch nicht beeinflusst worden zu sein und ist noch immer morphologisch glatt. Die Co-Atome müssen daher in den Film eingedrungen sein und sich unterhalb der Oberfläche befinden, ohne an dieser Stelle sichtbare Verspannungen bzw. Gitterverzerrungen zu verursachen. Die auftretenden Streumuster nahe der Fermienergie zeigen eine Modulation der lokalen Zustandsdichte. Leitungselektronen im Oberflächenzustand werden an den eingebauten Co-Atomen anisotrop gestreut und es kommt zu einer Modulation der lokalen Zustandsdichte.

Tatsächlich birgt auch die Tatsache, dass alle auftretenden Streumuster identisch orientiert sind und identische Intensitäten aufweisen, einen Beleg dafür, dass der Einbau der Co-Atome ein reproduzierbarer, sehr definierter Prozess ist. Da alle Streupattern absolut identisch sind, muss der Einbauplatz und die Einbaulage der Co-Atome im Film ebenfalls identisch sein. Weiterhin zeigt Abb. 7.1c)-h) eine Dispersion des Patterns bei einer Variation der Tunnelspannung $-2 \text{ V} < U_{\text{Bias}} < +2 \text{ V}$. Hierbei ist sowohl eine Änderung der Intensität als auch eine lokale Kontrastinversion zu beobachten - die Änderung der lokalen Zustandsdichte für besetzte und unbesetzte Zustände ruft ein anderes Streupattern hervor. Genauer zur Zuordnung der Zustände ist im nächsten Abschnitt aufgeführt. Diese Dispersion verifiziert ebenfalls, dass es sich bei dem sichtbaren Streupattern um einen elektronischen Effekt handelt.

Zusammenfassend lässt sich bereits anhand dieses Experiments sagen, dass Co-Atome selbst bei einer Temperatur von $T = 5 \text{ K}$ in einen Bi(111)-Film eingebaut werden. Dabei ändert sich jedoch die Morphologie des Films nicht, als Fingerabdruck der eingebauten Co-Atome ist allein das prägnante Streupattern zu sehen, das bei einer Tunnelspannung nahe der Fermienergie sichtbar wird. Da alle Streupattern identisch sind, muss der Effekt wohl definiert und reproduzierbar sein.

Neben der genaueren Charakterisierung des Streupatterns und dessen Dispersion wird in diesem Kapitel der Effekt des barrierefreien Einbaus beschrieben und erklärt. Elementare Fragen wie die Temperaturabhängigkeit und die maximale Grenzbedeckung werden ebenso geklärt, wie die Verifikation des genauen Einbauortes innerhalb der ersten BL mit Hilfe von DFT-Rechnungen.

¹ $U_{\text{Bias}} = 0 \text{ V}$ bezieht sich auf den *Setpoint* der Regelelektronik. Tatsächlich wird das Signal nicht durch thermisches Rauschen gewonnen, sondern es liegt eine leichte Modulation der Tunnelspannung im Bereich $< 2 \text{ mV}$ vor.

7.1 Experimentelle Details

Die Untersuchungen zum barrierefreien Einbau in Bi(111)-Filmen sind auf zwei unterschiedlich präparierten Bi(111)-Filmen durchgeführt worden. Anfangs wurde das in Kap. 5.1 vorgestellte Verfahren zum Wachstum von Bi(111) auf Si(001) verwendet. Hierbei wurden mit Arsen dotierte Si(001)-Wafer mit einer Fehlneigung von $< 0,25^\circ$ und einem Widerstand von $0,003 \Omega\text{cm}$ verwendet. Da diese Filmpräparation sich jedoch als recht fehleranfällig erwies, wurde im Laufe dieser Arbeit ein optimiertes Verfahren zum Wachstum von Bi(111) auf Si(111) entwickelt und auch für die folgenden STM-Messungen verwendet (siehe Kap. 5.2). Falls nicht anders angegeben, sind alle hier vorgestellten Ergebnisse durch Wachstum von Bi(111) auf Si(111) entstanden. Alle hier gezeigten STM-Messungen sind, wenn nicht anders gekennzeichnet, im constant-current-Modus durchgeführt worden.

Für die auf Si(111) gewachsenen Bi(111)-Filme wurden ebenfalls Arsen dotierte Wafer benutzt. Die Fehlneigung dieser Wafer liegt unter $0,1^\circ$ und die Dotierung ist mit $0,004 \Omega\text{cm}$ mit den Si(001)-Wafers vergleichbar. Die verwendete Probengröße beträgt etwa $12 \times 1,5 \text{ mm}^2$. Vor dem Einbau in die Schleusenkammer wurden die Proben mit Ethanol abgewischt, sodass der Ethanolfilm unmittelbar nach dem Wischen verdunstete. In der Schleusenkammer sind alle Proben für mindestens 12 h bei $T = 600^\circ\text{C}$ ausgegast worden. Anschließend wurden die Proben durch Flash-Annealing schrittweise so stark erwärmt, bis sie an der heißesten Stelle leicht angeschmolzen sind (siehe hierzu Abb. 7.3a)). Dies wurde als klarer Indikator für die maximal mögliche Temperatur verwendet. Bei der verwendeten Probengröße lag der hierfür nötige Strom etwa bei 4,5 A. Die in Kap. 5.2 beschriebene optimale Ausheiltemperatur für die Erzeugung der Bi(111)-Filme von $T_{\text{anneal}} = 200^\circ\text{C}$ wurde mit einem IR-Pyrometer bestimmt. Der verwendete Bi-Verdampfer ist ein thermischer Tiegelverdampfer, der durch ein stromdurchflossenes Filament geheizt wird. Bei gegebenem Abstand wurde eine Leistung von $P_{\text{Bi}} = 28 \text{ W}$ verwendet, um das Bi zu verdampfen.

Wie bereits erwähnt, ist es für die Untersuchungen des barrierefreien Einbaus sehr wichtig, möglichst große und defektfreie einkristalline Domänen zu präparieren, da nur so der Einfluss der Adsorbataatome ohne Störung durch strukturelle Defekte untersucht werden kann. Als optimal hat sich hierfür ein 20 nm dicker Bi(111)-Film herausgestellt, der bei $T = 80 \text{ K}$ auf die zuvor durch Flash-Annealing gesäuberte Si(111)-Probe aufgebracht wurde. Durch die tiefe Depositionstemperatur soll, wie in Kap. 5.2 beschrieben, das Ausbilden der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion verhindert werden. Anschließend wurden die Filme für eine Stunde bei $T_{\text{anneal}} = 200^\circ\text{C}$ annealed. Das Ergebnis ist ein einkristalliner Film, dessen Terrassengröße nur durch die Fehlneigung der Probe beschränkt ist. Bei diesem Verfahren kommt es nur selten zu minimaler Inselbildung, allerdings sind optimale Ergebnisse nur in einem sehr schmalen Temperaturbereich von $T_{\text{anneal}} = 200 \pm 20^\circ\text{C}$ zu erzielen. Eine STM-Messung eines solchen Bi(111)-Films ist nochmals in Abb. 7.2a) zu sehen. Neben den STM-Messungen wurden zur Kontrolle der einzelnen Wachstumsschritte zusätzlich LEED-Messungen durchgeführt, die jedoch an dieser Stelle aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgelassen werden.

Zur Aufbringung der untersuchten Adsorbatsysteme wurde der neu entwickelte und in Kap. 3.2 dargestellte, transferierbare Miniverdampfer verwendet, sodass die Probe während der Deposition nicht aus dem STM genommen werden musste. Hierfür wurde eine kleine Öffnung in beiden Kühlschilden des STMs verwendet, wie es in Abb. 3.8 dargestellt ist. Nach den Aufdampfvorgängen war eine maximale Temperaturerhöhung von 15 K feststellbar, die Position der Tunnelspitze ändert sich dabei jedoch nicht. Belegt wird diese Aussage durch die in Abb. 7.17 gezeigten Experimente, die das sukzessive Aufdampfen in mehreren Schritten zeigen, ohne dass eine Verschiebung des untersuchten Probenbereichs durch Drift zu messen ist.

Bei allen Messungen lag die Temperatur des STMs bei $T = 5\text{ K}$ und damit der Basisdruck unterhalb des messbaren Bereichs, sodass teilweise über mehrere Tage hinweg ein einzelnes eingebautes Adsorbatatom sauber und ohne Kontamination untersucht werden konnte. Weitere Einzelheiten zur verwendeten UHV-Kammer und den zur Verfügung stehenden Netzteilen und Pumpen sind in Kap. 3.4 zu finden.

Zur Verifikation der Tunnelbedingungen wurde unter anderem das in Abb. 7.2b) gezeigte STM-Bild der (7×7) -rekonstruierten Si(111)-Fläche verwendet. Zum einen konnte hierdurch die korrekte laterale Kalibration des Piezzo-Scanners bestätigt werden, zum anderen dient diese Messung als Beleg für die korrekte Identifikation der Zustände bzw. der Verkabelung des STMs. Es wurde eine positive Tunnelspannung von $U_{\text{Bias}} = 2,5\text{ V}$ verwendet. Zu sehen sind die unbesetzten Zustände [275], was bedeutet, dass die Spitze des STMs (wie zu erwarten) auf Masse liegt und das Potential U_{Bias} an der Probe angelegt wird. Die Kenntnis der korrekten elektrischen Kontaktierung ist an dieser Stelle von enormer Wichtigkeit, da besonders ein Vergleich der theoretisch berechneten STM-Bilder mit den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen STM-Bildern davon abhängt.

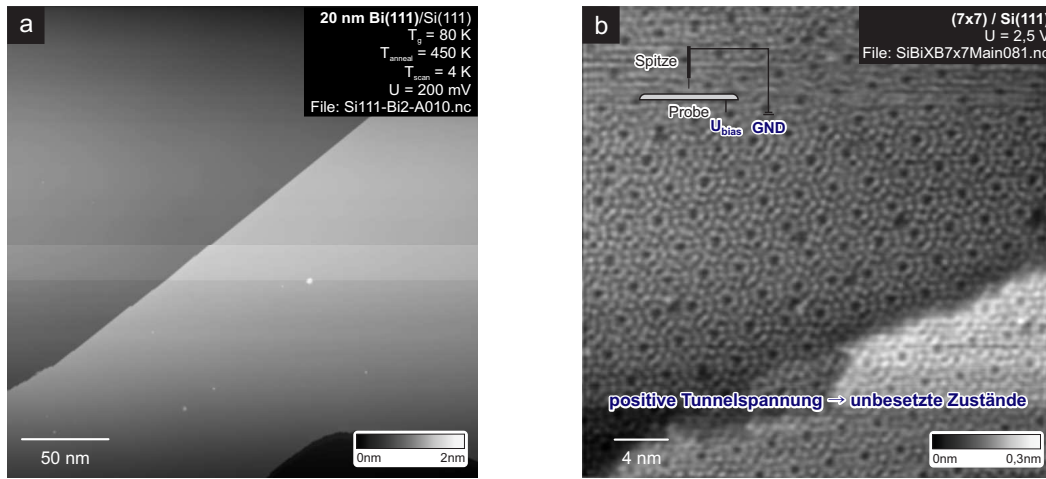


Abbildung 7.2: a) Bi(111)-Film, hergestellt unter optimalen Wachstumsbedingungen. Die Terrassen haben Größen von mehr als 100 nm. b) Zur Kalibration genutzte STM-Messung der (7×7) -Rekonstruktion der Si(111)-Fläche bei $U_{\text{Bias}} = 2,5\text{ V}$. Neben der lateralen Kalibration belegt diese Messung noch einmal, dass bei der verwendeten Beschaltung des STMs bei positiver Tunnelspannung die unbesetzten Zustände sichtbar sind. Die Spitze des STMs liegt folglich auf Masse und der Bias wird, wie schematisch skizziert, an der Probe angelegt.

Es stellte sich heraus, dass für die von uns durchgeführten Messungen die genaue Schichtdicke des Bi-Films keine sehr entscheidende Rolle spielt. Die gewählte Schichtdicke von 20 nm liegt darin begründet, dass so mit den optimierten Wachstumsparametern möglichst große ebene Terrassen erzeugt werden können. Der Bi-Verdampfer ließ sich am BNL vor Ort nur durch die Verwendung eines Schwingquarzes unter Kenntnis des Probenabstandes kalibrieren. Um dies jedoch genauer zu überprüfen, wurden für einige Proben im Anschluss mit dem bereits in Kap. 4.4.1 vorgestellten DEKTAK XT die aufgetragenen Schichtdicken vermessen.

Abbildung 7.3a) zeigt ein Foto der in den Probenträger eingebauten Probe. Die Probe wird durch zwei dünne Molybdänbleche auf den Halteblöcken gehalten, die auch für die elektrische Kontaktierung verantwortlich sind. Diese Molybdänbleche sorgen beim Aufdampfen der Bi-Schicht für eine sehr scharfe Schattengrenze zwischen dem Si-Substrat und dem gewachsenen Bi-Film. Genau diese Schattenkante lässt sich entsprechend den in Kap. 4.3 vorgestellten Messungen zur Bestimmung der Schichtdicke nutzen. Das hierzu verwendete Linienprofil des DEKTAK XT ist in Abb. 7.3b) dargestellt. Es zeigt eindeutig von links nach rechts die Bi-Filmdicke. Hierbei ist der linke Teil entsprechend der im Inset in Panel a) markierten Linie der Bi-Film. Unter den Halteklemmen

fällt das Profil anschließend steil ab und verifiziert die aufgebrauchte Schichtdicke von etwa 20 nm. Eine genauere Schichtdickenbestimmung ist für diese Proben nicht möglich, da die Filmdicke für nachträgliche XRD-Experimente zu dünn ist und Experimente während des Aufdampfens, wie das Beobachten von Intensitätsoszillationen beim Schichtwachstum, im verwendeten experimentellen Aufbau im BNL nicht möglich sind.

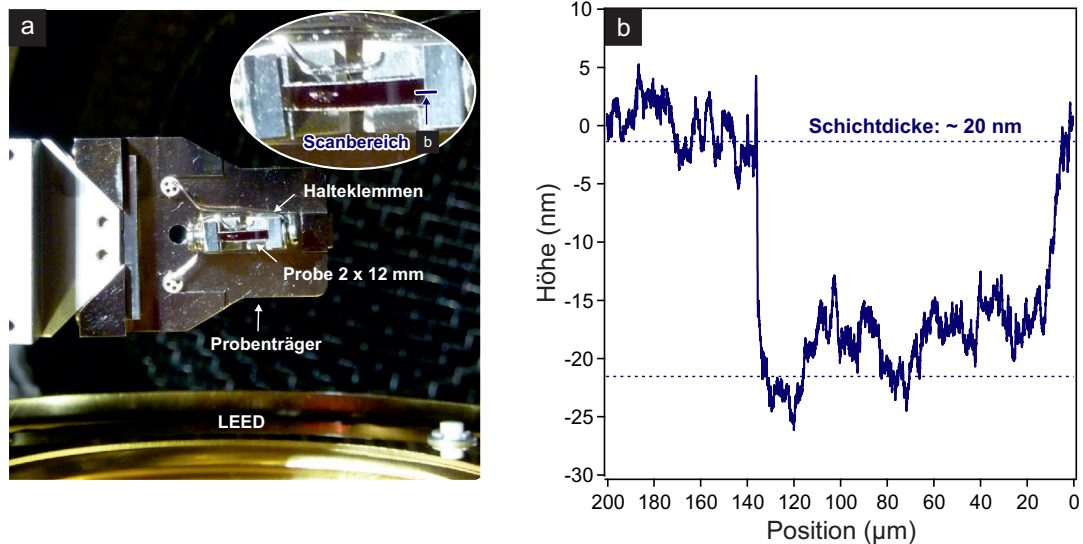


Abbildung 7.3: a) Foto der in den Probenhalter eingebauten, etwa $2 \times 12 \text{ mm}^2$ großen Probe. Die Probe wird mit kleinen Molybdänblechen gehalten und mittels Direktstrom geheizt. In der dargestellten Vergrößerung ist zu sehen, dass die Probe leicht angeschmolzen ist, was als Temperaturkalibrationspunkt genutzt wurde. b) Ein mittels des DEKTAKT XT aufgenommenes Linienprofil entlang des in a) markierten Bereichs. Durch die Abschattung der Halteklemmen ist beim Aufwachsen des Bi-Films ein scharfer Rand entstanden, der zur Bestimmung der Filmdicke genutzt wird.

Abschließend sei an dieser Stelle nochmals explizit auf die Softwareseitige Steuerung des STMs verwiesen. Verwendet wurde stets die aktuelle Version der Open-Source-Software GXSM², die federführend von P. ZAHL und TH. WAGNER entwickelt wurde [206, 207]. Der Funktionsumfang und die Möglichkeit jederzeit alle Parameter der Regelung beeinflussen zu können, erlaubt vielfältige experimentelle Möglichkeiten. Die DSP-Wandlung wurde von dem verbauten Modul SignalRanger der Firma SOFTDB³ übernommen. Bis zum Sommer 2014 arbeitete diese in der Revision MK2, danach als MK3. Die Taktrate des TI DSPs liegt bei 300 MHz mit einer Samplingrate von 150 kHz.

7.2 Der barrierefreie Einbau des 3d-Übergangsmetalls Cobalt

Im folgenden Kapitel werden detaillierte Ergebnisse zum barrierefreien Einbau von 3d-Übergangsmetallen geliefert. Eingebaute Atome werden im Folgenden als Substrat-Atome bezeichnet. Zur besseren Übersicht ist die ausführliche Erläuterung der Mess- und Auswertemethodik zuerst für Cobalt dargestellt. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der anderen getesteten 3d-Übergangsmetallen folgt anschließend in Kap. 7.6. Abb. 7.4a) zeigt noch einmal in Falschfarbendarstellung eine Reihe von eingebauten Co-Substrat-Atomen, die bei $T = 5 \text{ K}$ barrierefrei in einen 20 nm dicken Bi(111)-Film eingebaut wurden. Das auch in Abb. 7.4b) sehr gut sichtbare, sechszählige Streupattern dient dabei - wie bereits beschrieben - mit seiner Dispersion als eindeutiger Beleg dafür, dass das 3d-Übergangsmetall Co an dieser Stelle eingebaut ist. Weiterhin ist die Darstellung der Zunahme

²Siehe für Details zur GXSM-Software den Link <http://gxsm.sourceforge.net/> (Feb. 2015)

³Für weitere Details siehe <http://www.softdb.com/>.

der Streupattern mit sukzessiv steigenden Bedeckung an Co-Subsorbat-Atomen in Kap. 7.2.3 ein eindeutiger Beleg für den Einbau der Co-Subsorbat-Atome.

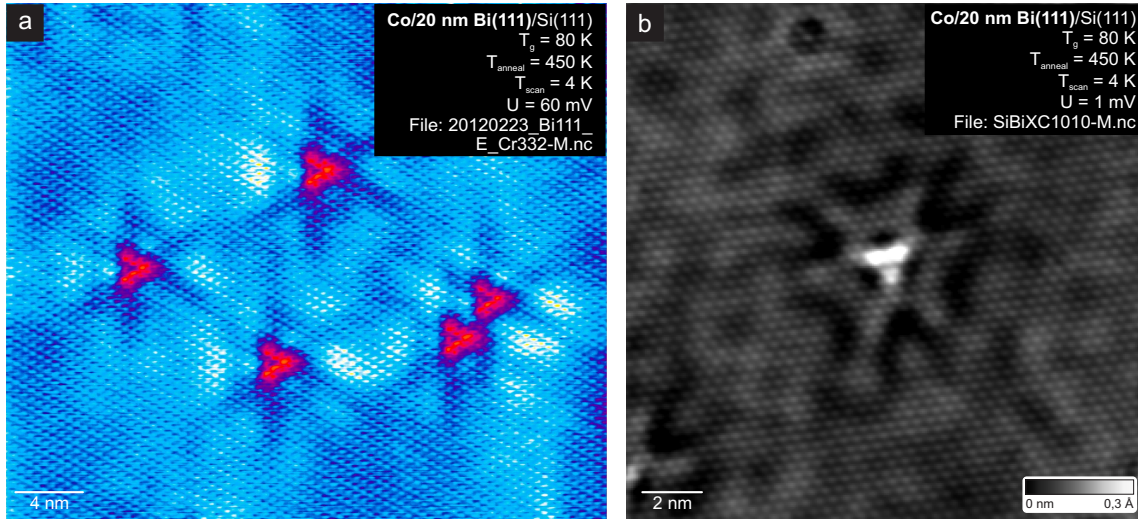


Abbildung 7.4: a) STM-Messung von eingebauten Co-Subsorbat-Atomen in einem 20 nm dicken Bi(111)-Film in Falschfarbendarstellung bei $U_{\text{Bias}} = 0,6 \text{ V}$. Gut erkennbar ist das sechszählige Streupattern ausgehend von jedem eingebauten Co-Atom. b) STM-Messung eines einzelnen eingebauten Co-Subsorbat-Atoms im constant-current-Modus bei $U_{\text{Bias}} = 1 \text{ mV}$.

Abbildung 7.5a) zeigt eine STM-Messung des Streupatterns eines eingebauten Co-Subsorbat-Atoms bei $U_{\text{Bias}} = 60 \text{ mV}$. Das Streupattern setzt sich charakteristisch aus mehreren Bereichen zusammen. Im Zentrum des Patterns ist eine 'kleeblattartige' dreizählige Struktur zu erkennen. An dieser Stelle zeigt die lokale Zustandsdichte ihre maximale Modulation. Weiter vom Zentrum entfernt, fallen linienartige Modulationen auf. Sie zeigen eine stehende Welle der sich in der Bi(111)-Oberfläche befindlichen Ladungsträger und sind im unteren Bereich von Abb. 7.5a) durch weiße Linien verdeutlicht. Durch die Symmetrie der Oberfläche treten diese stehende Wellen jeweils um 120° zu einander gedreht auf und erzeugen dadurch das Streupattern.

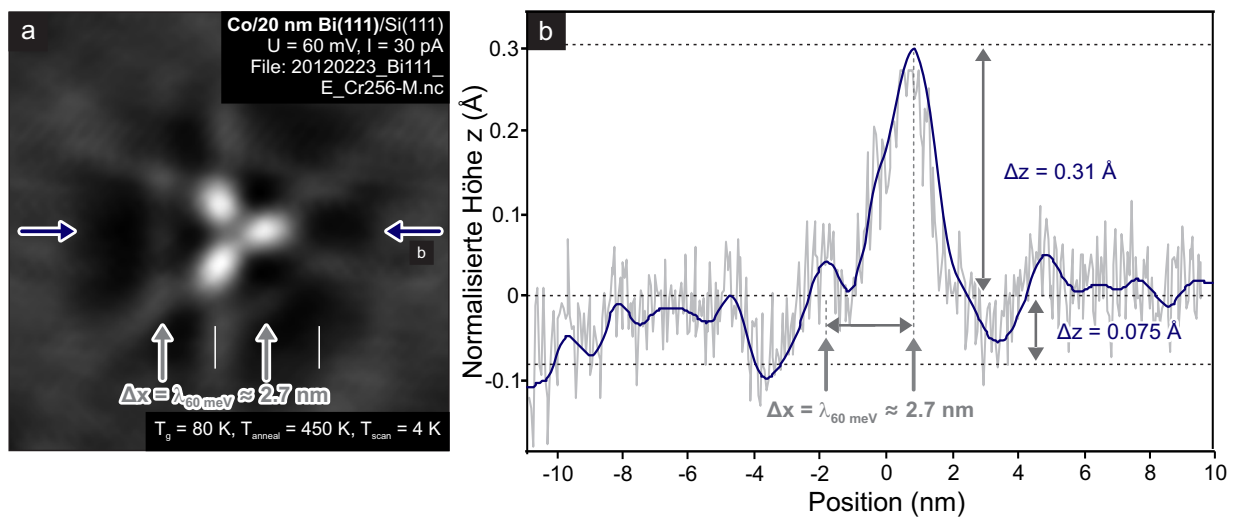


Abbildung 7.5: a) STM Messung eines einzelnen eingebauten Co-Subsorbats bei $U_{\text{Bias}} = 60 \text{ mV}$ nach Anwenden eines 2D-FFT-Filters. b) Linienprofil entlang der in a) markierten Richtung. Es ist eine charakteristische Wellenlänge von $\lambda_{60 \text{ meV}} \approx 2,7 \text{ nm}$ zu erkennen, was in etwa der Wellenlänge einer stehenden Welle an einer einzelnen Bi(111)-Stufenkante entspricht.

Da es sich bei dem Streupattern um stehende Wellen der Ladungsträger der Oberfläche handelt, ist zu erwarten, dass die in Kap. 6 bestimmte charakteristische Wellenlänge der Ladungsträger wieder zu finden ist. Als Wellenlänge des Streupatterns wird an dieser Stelle jene Wellenlänge bezeichnet, die durch dreifache Überlagerung das gesamte Pattern ergibt. Diese ist in Abb. 7.5a) durch gelbe Pfeile gekennzeichnet. Zur genaueren Charakterisierung ist in Panel b) (entsprechend der blauen Pfeile in a)) ein Linienprofil dargestellt. Die auftretende Wellenlänge liegt bei der verwendeten Tunnelspannung $U_{\text{Bias}} = 60 \text{ mV}$ mit $\lambda_{60 \text{ meV}} = 2,7 \text{ nm}$ im Bereich der charakteristischen Wellenlänge an einer Bi(111)-Stufenkante. Entsprechend Kap. 6 beträgt diese bei vergleichbarer Tunnelspannung $\lambda_{\text{Stufe}, 60 \text{ mV}} \approx 2,8 \text{ nm}$. Die auftretende scheinbare Höhenmodulation von maximaler zu minimaler Intensität beträgt $\Delta z = 0,31 + 0,075 \text{ \AA} = 0,385 \text{ \AA}$.

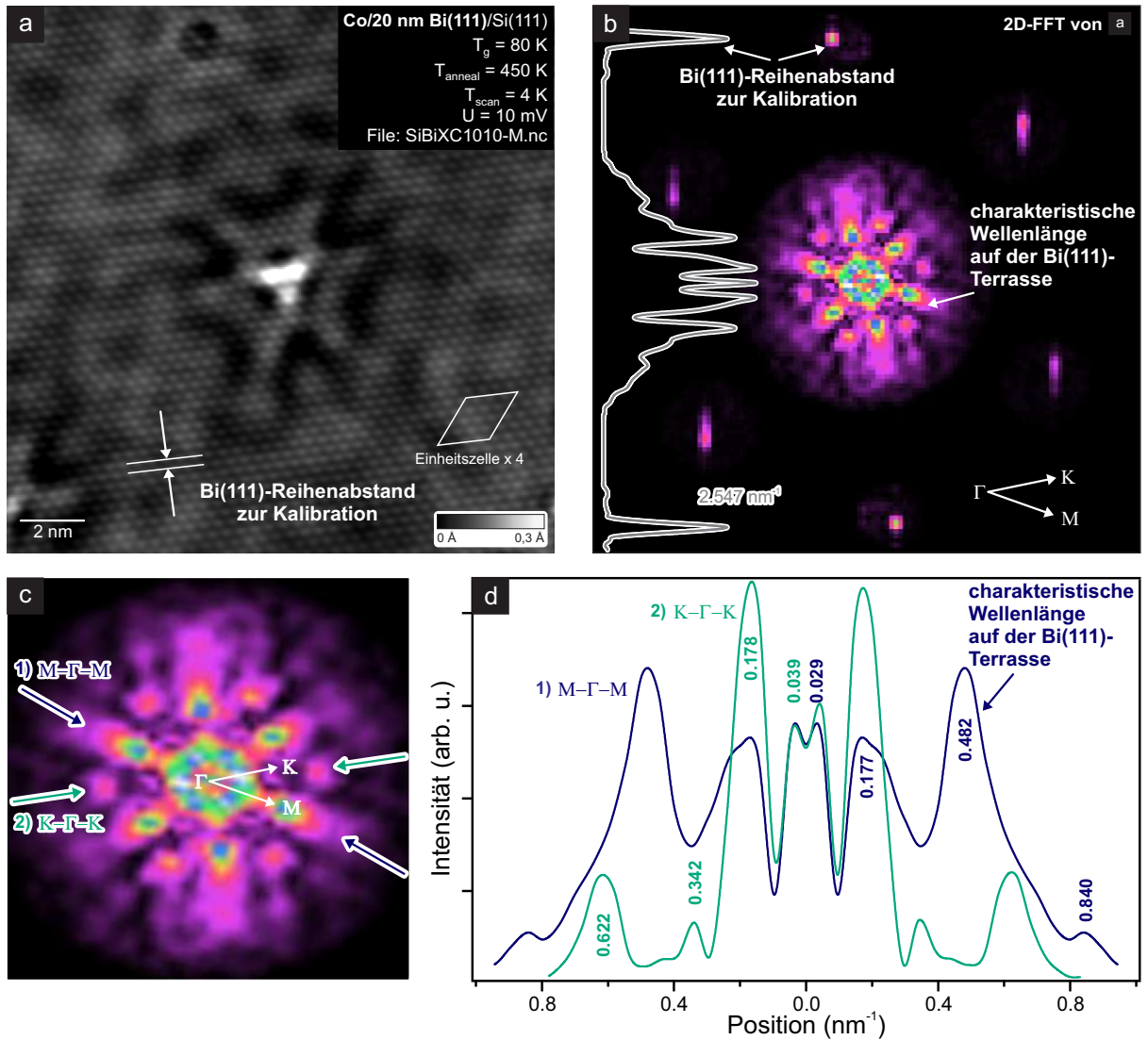


Abbildung 7.6: a) STM-Messung eines einzelnen Co-Substrat-Atoms in einem 20 nm dicken Bi(111)-Films bei $U_{\text{Bias}} = 10 \text{ mV}$. Neben der sehr starken Modulation, die die gesamte Fläche überzieht, ist atomare Auflösung zu erkennen. b) 2D-FFT der in a) dargestellten Messung. In der FFT sind klar die Bi(111)-Hauptreflexe zu erkennen, die zur exakten Kalibration der reziproken Skala genutzt wurden. Das entsprechende Linienprofil ist links im Panel dargestellt. c) Vergrößerung des zentralen Bereichs aus b). d) Darstellung der beiden Linienprofile durch die eingezeichneten FFT-Hauptrichtungen 1) $M-\Gamma-M$ und 2) $K-\Gamma-K$. Die angegebenen Schwerpunktpositionen wurden durch Fitten von Gauß-Profilen ermittelt. Klar zu identifizieren: die charakteristische Wellenlänge von $\lambda_{\text{FFT, Terrasse}} = 4,15 \text{ nm}$ der ungestörten Bi(111)-Oberfläche.

Um die auftretenden charakteristische Wellenlängen genauer identifizieren und isotrop ermitteln zu können, wird wie bereits bei der Bi(111)-Stufenkante, eine FFT-Analyse genutzt. Als Grundlage hierzu dient eine Reihe an STM-Messungen eines einzelnen eingebauten Co-Subsorbit-Atoms in einer 20 nm dicken Bi(111)-Schicht mit atomarer Auflösung bei unterschiedlichen Tunnelspannungen. Abbildung 7.6a) zeigt beispielhaft das Streupattern für $U_{\text{Bias}} = 10 \text{ mV}$. Eingezeichnet ist weiterhin der zur Kalibration genutzte Bi(111)-Reihenabstand und eine Skizze der Bi(111)-Einheitszelle. Daneben ist in Abb. 7.6b) die FFT dieser STM-Messung dargestellt. Auf die einzelnen inneren Bereiche der FFT wird im Weiteren genauer eingegangen. Am oberen und unteren Rand der FFT sind jeweils scharfe Reflexe zu erkennen, die ihre Ursache im Bi(111)-Reihenabstand haben und über den bekannten Reihenabstand der Bi(111)-Oberfläche mit $a_{\text{row}} = 3,9259 \text{ \AA}$ zur Kalibration des reziproken Raums genutzt wurden. Der innere Kern der FFT und damit die Information über die langreichweitigen charakteristischen Wellenlängen ist in Abb. 7.6c) dargestellt. Im Fernfeld, d. h. im Zentrum der FFT, ist die Struktur sechszählig und zeigt zu größeren Werten für $k_{\parallel} (\text{nm}^{-1})$ die beobachtete Dreizähligkeit durch das unterschiedliche Verhalten in der $M - \Gamma - M$ - und $K - \Gamma - K$ -Richtung. Die prägnanten Reflexintensitäten sind in $M - \Gamma - M$ -Richtung zu erkennen und können der charakteristischen Wellenlänge auf der Bi(111)-Oberfläche zugeordnet werden.

Eine quantitative Analyse der auftretenden Periodizitäten ermöglichen die in Abb. 7.6d) gezeigten Linienprofile entlang der $M - \Gamma - M$ - und $K - \Gamma - K$ -Richtung. Die $M - \Gamma - M$ -Richtung ist dabei in blau, die $K - \Gamma - K$ -Richtung in grün dargestellt. Dabei kann die dominanteste charakteristische Wellenlänge mit $0,482 \text{ nm}^{-1}$ in guter Übereinstimmung der charakteristischen Wellenlänge auf der ungestörten Bi(111)-Oberfläche zugeordnet werden, die nach Kap. 6 bei $0,45 \text{ nm}^{-1}$ liegt. Das in der STM-Messung am stärksten ausgeprägte Element des Streupatterns - der dreizählige Kern - kann in der FFT-Analyse nicht erkennbar sein. Der direkte Abstand zweier Intensitätsmaxima in der STM-Messung ist mit $\lambda_{60 \text{ mV}}/2/\sin(60^\circ) = 1,56 \text{ nm}$ zu erkennen, was einem Wert im Fourierraum von $0,645 \text{ nm}^{-1}$ entspricht. Der Bereich im Zentrum der Linienspektren ist hingegen nicht als charakteristisch auftretende Wellenlänge zu deuten, sondern stellt ein Messartefakt dar, dass durch die endliche Dimension der STM-Messung bedingt ist. Das sich außerhalb der linken unteren Ecke der STM-Messung befindliche weitere Co-Subsorbit-Atom befindet sich etwa im Abstand von 11 nm.

Zur besseren Identifikation der auftretenden charakteristischen Periodizitäten sind diese einzeln identifiziert und eine Auswahl ist in Abb. 7.7 dargestellt. Alle auftretenden Periodizitäten sind einzeln im Anhang in Abb. 9.10, Abb. 9.11 und Abb. 9.12 zu finden.

Die erste Spalte, Abbildung 7.7a), zeigt den aus Abb. 7.6c) bekannten Ausschnitt der FFT-Analyse in Falschfarbendarstellung. Hier wurden einzelne, mittels einer Maske ausgewählte Bereiche erneut fouriertransformiert und so die Periodizitäten im Realraum dargestellt. Es sind jeweils sowohl die Information innerhalb (Spalte b)), als auch außerhalb (Spalte c)) der Maske dargestellt. Der dabei mögliche Kohärenzbereich, gegeben durch die Größe der Maske, liegt bei etwa 5 nm und ist als weißer Kreis für die Periodizität B in Abb. 7.7b) dargestellt. Die beiden Periodizitäten B und E stellen eine gute Abbildung des Streupatterns in einiger Entfernung zum eingebauten Subsorbit-Atom dar. Gut zu erkennen ist dies in Abb. 7.8 in der Summendarstellung. Das eigentliche Zentrum des Streupatterns kann durch die sich am äußeren Rand der FFT-Analyse befindlichen Intensitäten beschrieben werden. Die in der FFT-Analyse sehr dominanten Intensitäten A und C tragen jedoch kaum zum Streupattern bei.

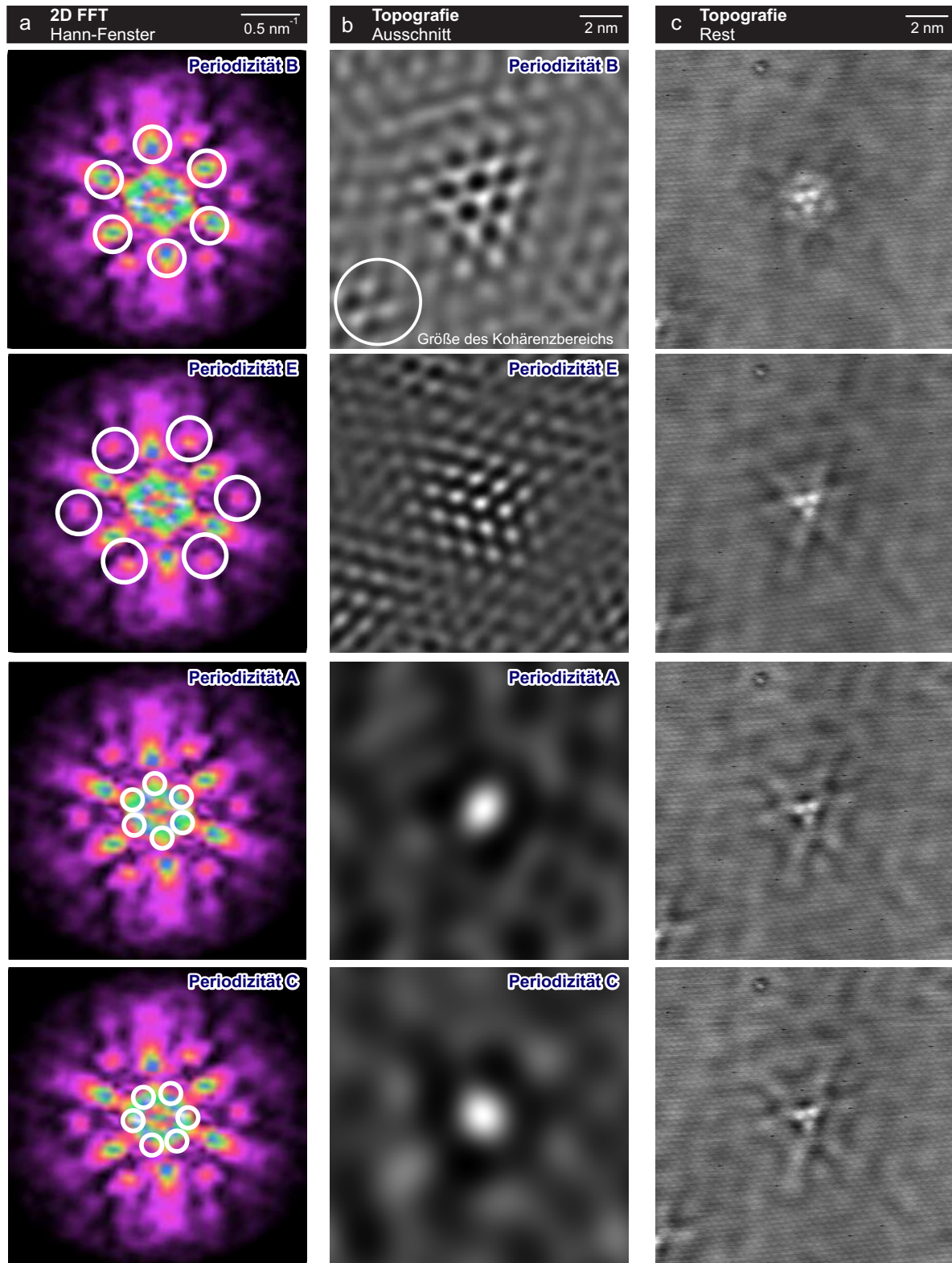


Abbildung 7.7: a) FFT der in Abb. 7.6 dargestellten, atomar aufgelösten STM-Messung eines einzelnen eingebauten Co-Subsorbate-Atoms in einer Bi(111)-Oberfläche bei $U_{\text{Bias}} = 10 \text{ mV}$. Markiert sind jeweils die Bereiche, die in b) rücktransformiert dargestellt sind. b) zeigt folglich die entsprechend der Markierungen im Realraum auftretenden Periodizitäten. c) stellt die Differenz aus dem ausgewählten Bereich und der ursprünglichen STM-Messung dar.

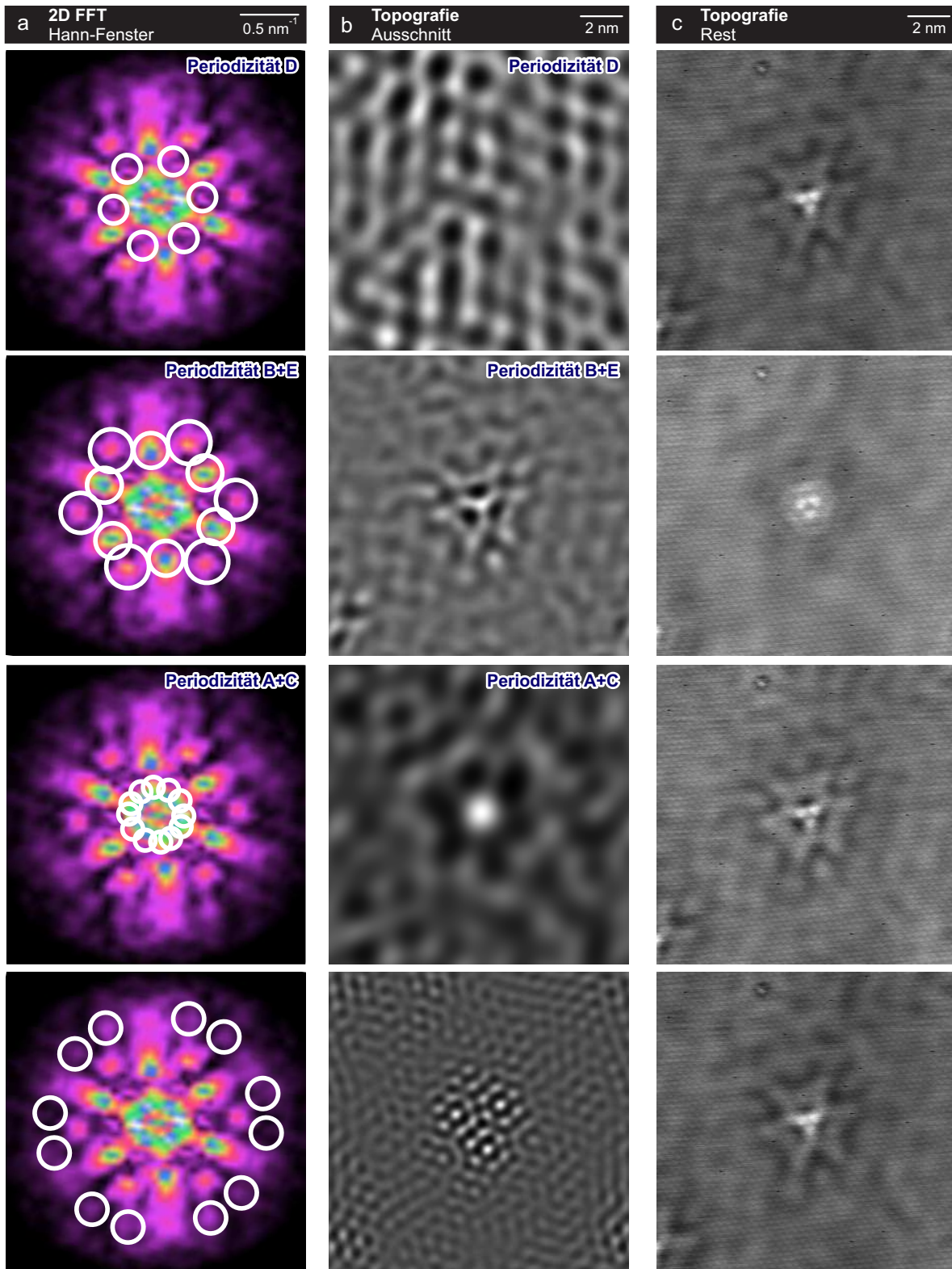


Abbildung 7.8: a) FFT der in Abb. 7.6 dargestellten, atomar aufgelösten STM-Messung eines einzelnen eingebauten Co-Subsorbat-Atoms in einer Bi(111)-Oberfläche bei $U_{\text{Bias}} = 10 \text{ mV}$. Markiert sind jeweils die Bereiche, die in b) rücktransformiert dargestellt sind. b) zeigt folglich die entsprechend der Markierungen im Realraum auftretenden Periodizitäten. c) stellt die Differenz aus dem ausgewählten Bereich und der ursprünglichen STM-Messung dar.

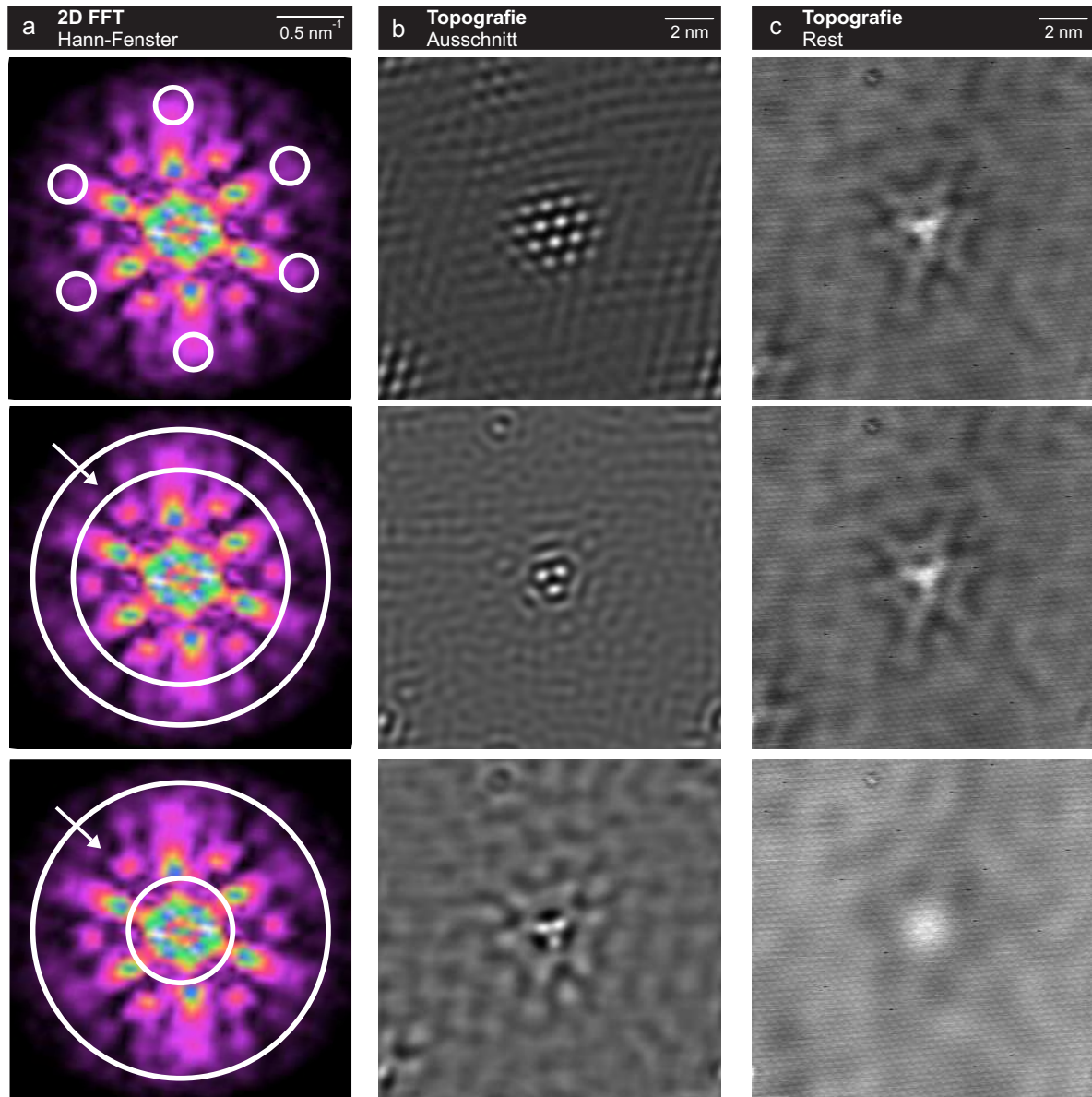


Abbildung 7.9: a) FFT der in Abb. 7.6 dargestellten, atomar aufgelösten STM-Messung eines einzelnen eingebauten Co-Substrat-Atoms in einer Bi(111)-Oberfläche bei $U_{\text{Bias}} = 10 \text{ mV}$. Markiert sind jeweils die Bereiche, die in b) rücktransformiert dargestellt sind. Die weißen Pfeile deuten an, dass an dieser Stelle der Bereich zwischen den beiden weißen Markierungen rücktransformiert wurde. b) zeigt folglich die entsprechend der Markierungen im Realraum auftretenden Periodizitäten. c) stellt die Differenz aus dem ausgewählten Bereich und der ursprünglichen STM-Messung dar.

Die beteiligten charakteristischen Periodizitäten sind als Streuprozesse innerhalb der Fermifläche zu verstehen. Um diese Streuprozesse zuordnen zu können, ist weiterhin die Kenntnis der Dispersion dieser Periodizitäten erforderlich, da die Fermiflächen durch die komplexe Bandstruktur von Bi eine starke Dispersion aufweisen.

Um die Dispersion der einzelnen Intensitäten bestimmen zu können, wurden entsprechend der in Abb. 7.6 durchgeführten FFT-Analyse, Linienprofile als Funktion der Tunnelspannung $U_{\text{Bias}}(\text{V})$ und damit der Energie $E(\text{eV})$ ausgewertet. Die zugehörigen STM-Messungen wurden im constant-current Modus aufgenommen und sind, zusammen mit den ausgewerteten FFT-Analysen aus Platzgründen im Anhang in Abb. 9.5 bis Abb. 9.9 zu finden.

Die Ergebnisse dieser Analyse der auftretenden charakteristischen Periodizitäten als Funktion der Energie zeigt Abb. 7.10. Die Ergebnisse sind in $M - \Gamma - M$ - und $K - \Gamma - K$ -Richtung getrennt dargestellt. Das zunehmende Glätten der Profile und damit das verschwindende Messsignal liegt an der verwendeten Messmethode. In diesem Fall sind die STM-Messungen im constant-current Modus aufgenommen, was bedeutet, dass bei einer Tunnelspannung von $U_{\text{Bias}} = 100 \text{ mV}$ beispielsweise alle Zustände von der Fermienergie ausgehend integriert bis $E = 100 \text{ meV}$ zu sehen sind. Aufgrund der starken Dispersion kommt es folglich zu einem Auswaschen der einzeln Reflexpositionen und -Intensitäten.

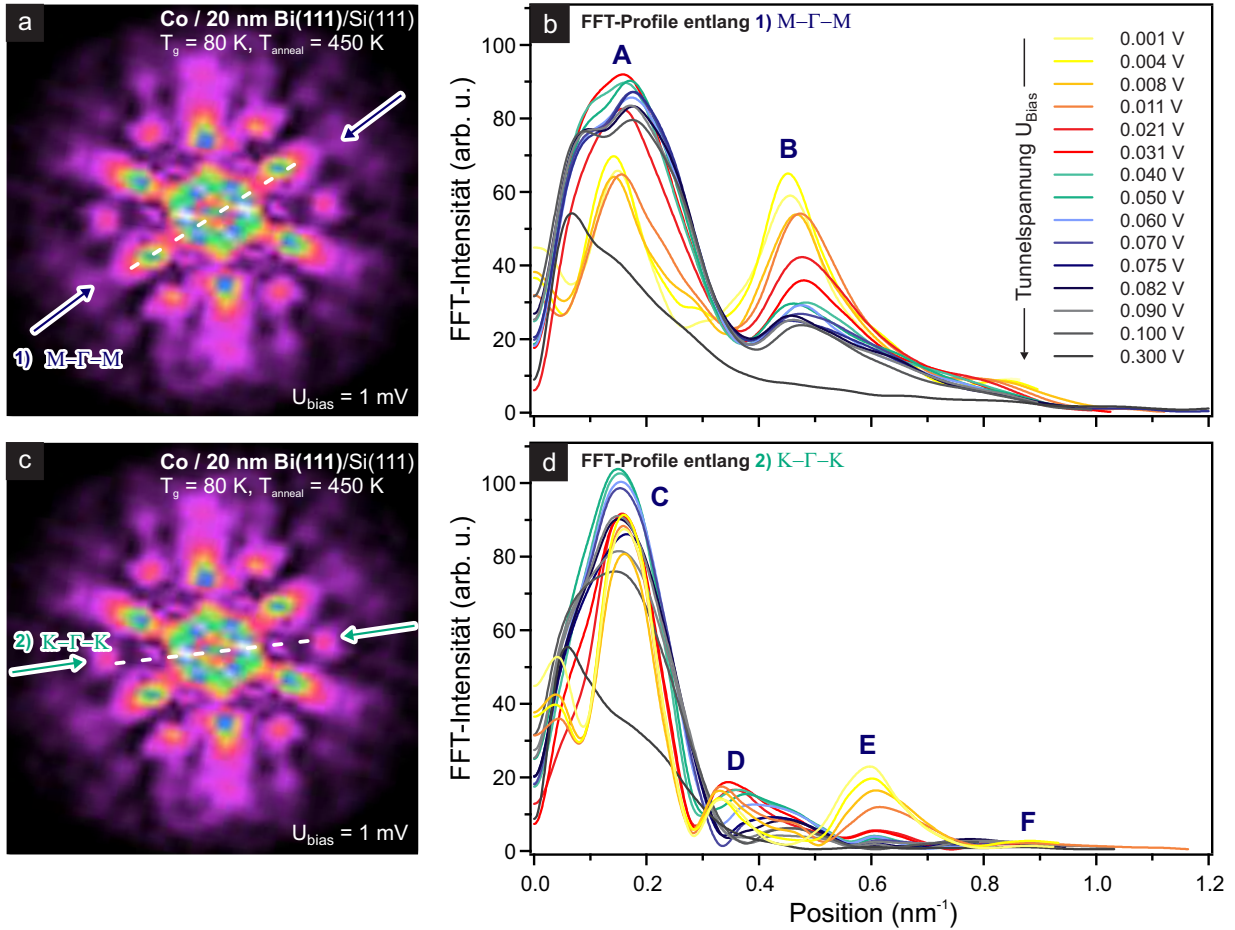


Abbildung 7.10: a) und c) FFT der in Abb. 7.6a) bzw. in Abb. 9.5 bis Abb. 9.9 dargestellten STM-Messungen eines in einen 20 nm dicken Bi(111)-Film eingebauten Co-Substrat-Atoms. b) Linienprofile durch die FFT entlang der in a) markierten Richtung 1) für unterschiedliche Tunnelspannungen U_{Bias} . d) Linienprofile entlang der in c) dargestellten Richtung 2). Die farbliche Darstellung indiziert in b) und d) die verwendete Tunnelspannung U_{Bias} .

Bei der Betrachtung der Reflexintensitäten in Abb. 7.10 fällt auf, dass die Reflexintensität der Periodizität A von $E = 0 \text{ V}$ bis $E = 40 \text{ meV}$ zunimmt und dann wieder abfällt. Auch bei der Periodizität C liegt der Umschlagpunkt bei etwa $E = 40 \text{ meV}$. Die Reflexintensität ist an dieser Stelle einer Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei elektronischen Zuständen zuzuordnen. Um die auftretenden Periodizitäten jedoch in der Fermifläche identifizieren zu können, müssen nicht die absoluten Intensitäten, sondern die Positionen ausgewertet werden. Das Ergebnis dieser Analyse zeigt Abb. 7.11 für alle in Abb. 7.10 identifizierten charakteristischen Periodizitäten.

Es ist zuerst festzustellen, dass an dieser Stelle für unterschiedliche Periodizitäten unterschiedliche Dispersionen zu beobachten sind und kein gemeinsamer Trend vorliegt. Gut zu erkennen ist dies beim Vergleich der Periodizitäten C und D. Periodizität D ist im Vergleich eine Besonderheit,

da die Änderung der Reflexposition dieser Periodizität so groß ist, dass die z-Skala im Vergleich zu allen anderen um den Faktor 2 auf $0,2 \text{ nm}^{-1}$ gestreckt ist. Eine Gemeinsamkeit bei der Dispersionen der einzelnen Periodizitäten ist bei einer Energie von $40 - 50 \text{ meV}$ zu erkennen. Hier existiert eine Unstetigkeit, was darauf zurückzuführen ist, dass es an dieser Stelle in der Bandstruktur zu einem Wechsel der an der Streuung teilnehmenden Zustände kommt. In Abb. 1 in [163] ist gut zu erkennen, dass ein Oberflächenzustand bei einer Energie von etwa 50 meV unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung sein Maximum hat und bei höheren Energien nicht mehr besetzt werden kann.

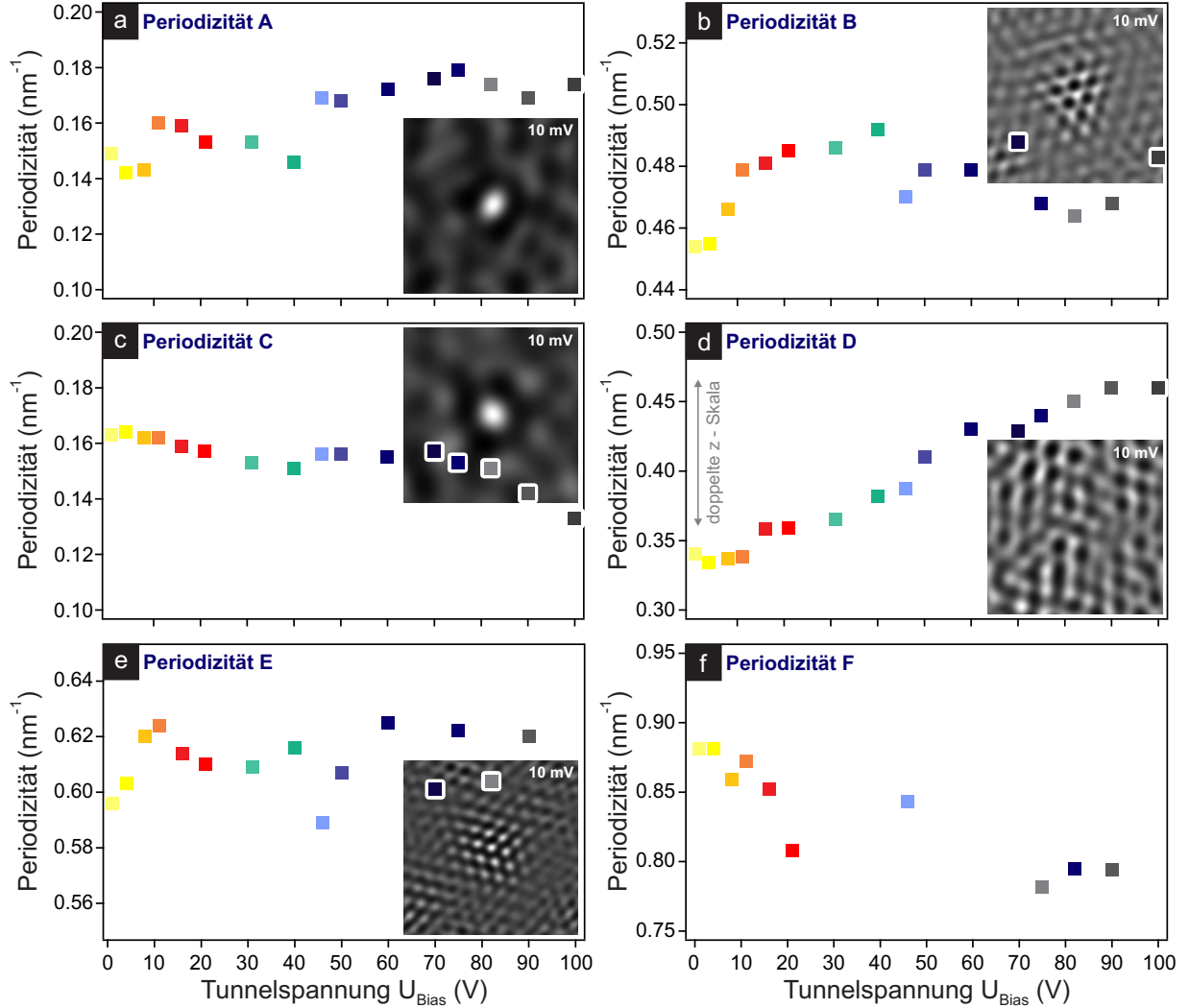


Abbildung 7.11: Die in einem von einem Co-Subsorbat verursachten Streupattern auftretenden Periodizitäten als Funktion der Tunnelspannung U_{Bias} (V) entsprechend der Auswertung der FFT der constant-current STM-Messdaten aus Abb. 7.10. Die farbliche Darstellung indiziert die verwendete Tunnelspannung U_{Bias} .

Auf eine Einordnung der dargestellten Dispersion in mögliche elektronische Übergänge muss an dieser Stelle verzichtet werden, da hierzu keine ausreichenden Daten der Bandstruktur vorliegen. Es sei jedoch erwähnt, dass die mit Periodizität B vergleichbaren, an der Bi(111)-Stufenkante auftretenden und in Kap. 6 beschriebenen Periodizitäten für Werte nahe der Fermienergie identifiziert wurden.

7.2.1 Modellierung des Streupatterns

Das Streupattern ist eine Überlagerung von stehenden Wellen der gestreuten Oberflächenladungsträger. Da das Streupattern einen rein elektronischen Ursprung hat und keine Modulation der Oberflächentopografie bedeutet, muss das Streupattern durch simple Superposition von stehenden Wellen beschreibbar sein. COTTIN ET AL. haben bereits einen Ansatz für die mögliche Beschreibung eines nicht identifizierten elektronischen Defektes auf einer Bi(111)-Oberfläche geliefert [252]. Modelliert wird das Pattern dort über die Superposition von drei ebenen Wellen unter Berücksichtigung eines radialen Abklingkoeffizienten. Das Ergebnis ist mit der Modellierung der Periodizität B in Abb. 7.12 zu vergleichen und in Abb. 7.14c) dargestellt. Die höheren Ordnungen und das charakteristische Fernfeld des Streupatterns können jedoch nicht beschrieben werden.

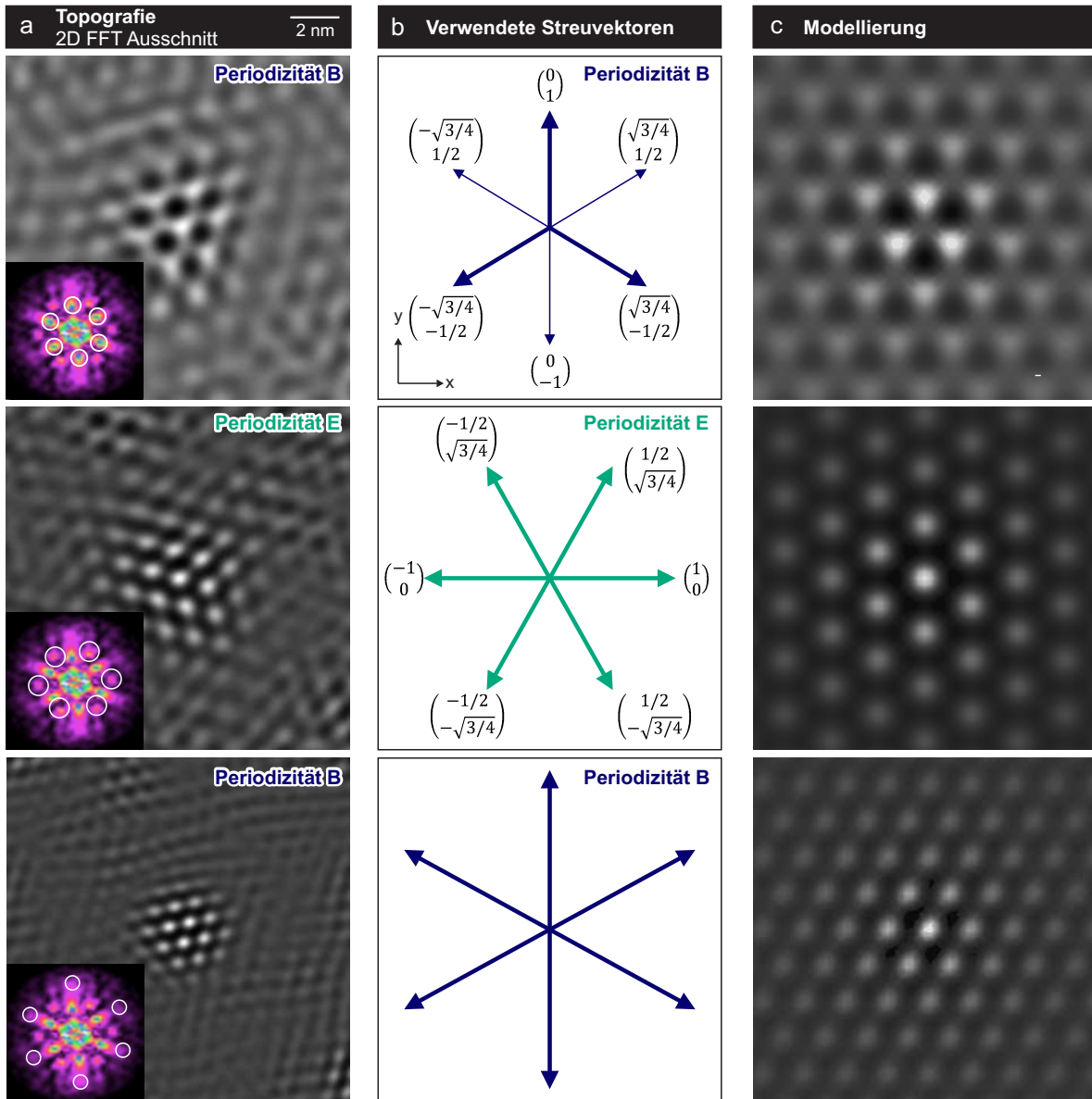


Abbildung 7.12: a) Darstellung der in den Inset erkennbaren FFT der STM-Messung aus Abb. 7.6 auftretenden Periodizitäten. Die Ergebnisse sind aus Abb. 7.7 und Abb. 7.8 übernommen. b) Anhand der FFT wurden die Richtungen der auftretenden Periodizitäten identifiziert und sind als Pfeile dargestellt und indiziert. c) Mittels der Software MATHEMATICA wurden entsprechend der indizierten Richtungen ebene Wellen überlagert und das dargestellte Bild modelliert. Die farbliche Darstellung indiziert charakteristische Periodizitäten.

Als Grundlage der Beschreibung des Streupatterns werden hier die neuen Erkenntnisse der Analyse der auftretenden Einzelperiodizitäten der in Abb. 7.7 bis Abb. 7.9 identifizierten Periodizitäten verwendet. Abbildung 7.12 und Abb. 7.13 zeigen in der Spalte a) die einzelnen identifizierten Periodizitäten im Fourier- und im Realraum, Spalte b) stellt die verwendeten identifizierten Streuvektoren dar und Spalte c) zeigt das Ergebnis der Modellierung.

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Periodizitäten B und E deutlich unterscheiden. Während Periodizität B dreizählig ist, ist Periodizität E rein sechszählig. Dieser Unterschied kann durch eine Phasenverschiebung der drei ebenen Wellen berücksichtigt werden. Im Falle der Periodizität B und der in Abb. 7.13 gelb markierten, im Fourier-Raum weit außen liegenden, Periodizitäten führt das eingebaute Substrat-Atom zu einer Phasenverschiebung der stehenden Wellen.

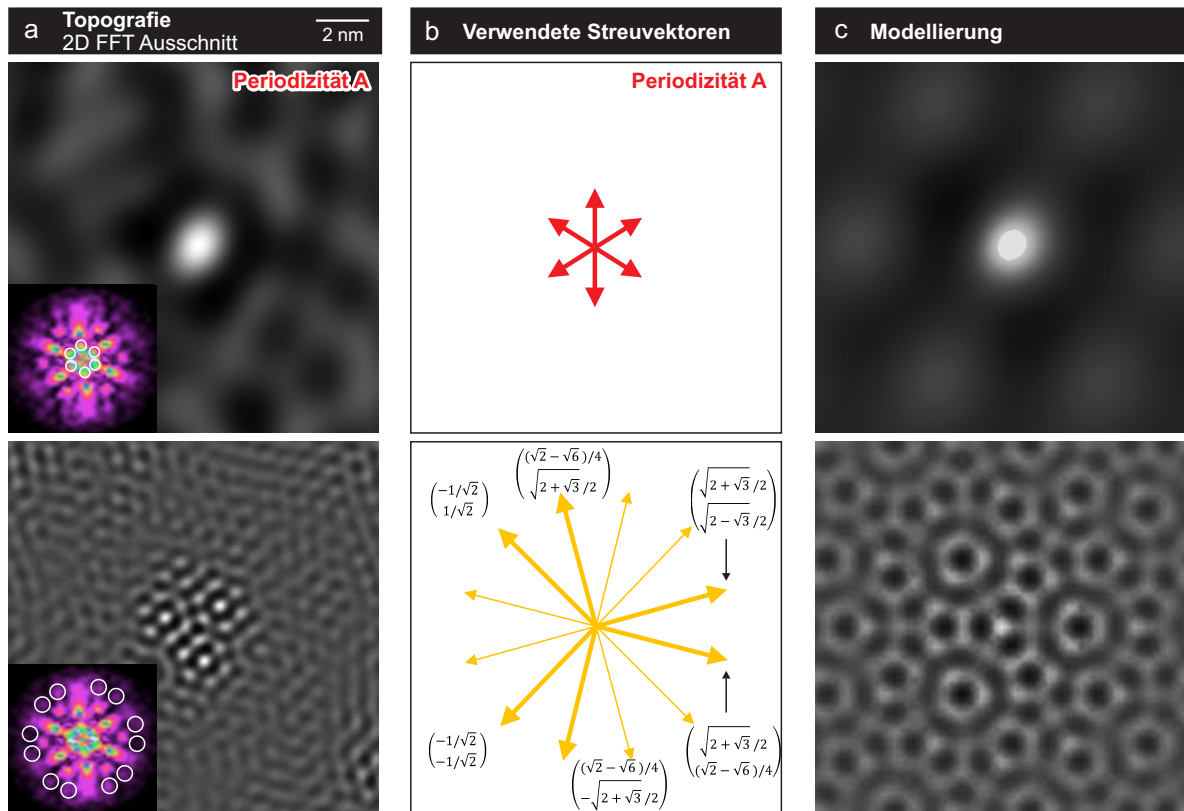


Abbildung 7.13: a) Darstellung der in den Inset erkennbaren FFT der STM-Messung aus Abb. 7.6 auftretenden Periodizitäten. Die Ergebnisse sind aus Abb. 7.7 und Abb. 7.8 übernommen. b) Anhand der FFT wurden die Richtungen der auftretenden Periodizitäten identifiziert und sind als Pfeile dargestellt und indiziert. c) Mittels der Software MATHEMATICA wurden entsprechend der indizierten Richtungen ebene Wellen überlagert und das dargestellte Bild modelliert. Die farbliche Darstellung indiziert charakteristische Periodizitäten.

Im Gegensatz zur einfachen Überlagerung eines Satzes an drei ebenen Wellen werden hier alle Einzelperiodizitäten unter Berücksichtigung auftretender Phasenverschiebungen überlagert. Die charakteristischen Wellenlängen werden dabei anhand der FFT-Analyse relativ zu einander bestimmt.

Abbildung 7.14 zeigt das Ergebnis der Superposition. Durch Überlagern der einzelnen Periodizitäten kann allein durch die Beschreibung mit ebenen Wellen das Streupattern eines eingebauten Substrat-Atoms nachempfunden werden. Dies ist in Abb. 7.14a) zu sehen. Das prägnante *kleblattartige* dreizählige Muster im Kern des Streupatterns ist sternförmig von linienartigen Reflexen umgeben. Im Vergleich mit der nochmals in Abb. 7.14b) dargestellten STM-Messung ist auch der um 60° rotierte Intensitätseinbruch nach der ersten Ordnung des Streupatterns zu erkennen. Eine

reine Superposition von drei ebenen Wellen ist in Panel c) [252] dargestellt und kann die höheren Ordnungen nicht korrekt beschreiben.

Die Modellierung des Streupatterns kann im Wesentlichen durch die Verwendung von ebenen Wellen geschehen. Dies dient als weiteres Indiz dafür, dass es sich um elektronische Streuung von Ladungsträgern handelt und kein topografischer Effekt ist. Allerdings kann auch unter Berücksichtigung einer Phasenverschiebung die Beschreibung nicht allein durch drei ebene Wellen erfolgen. Das Streupattern muss mindestens mit vier individuellen Sätzen aus drei sich jeweils überlagernden ebenen Wellen beschrieben werden.

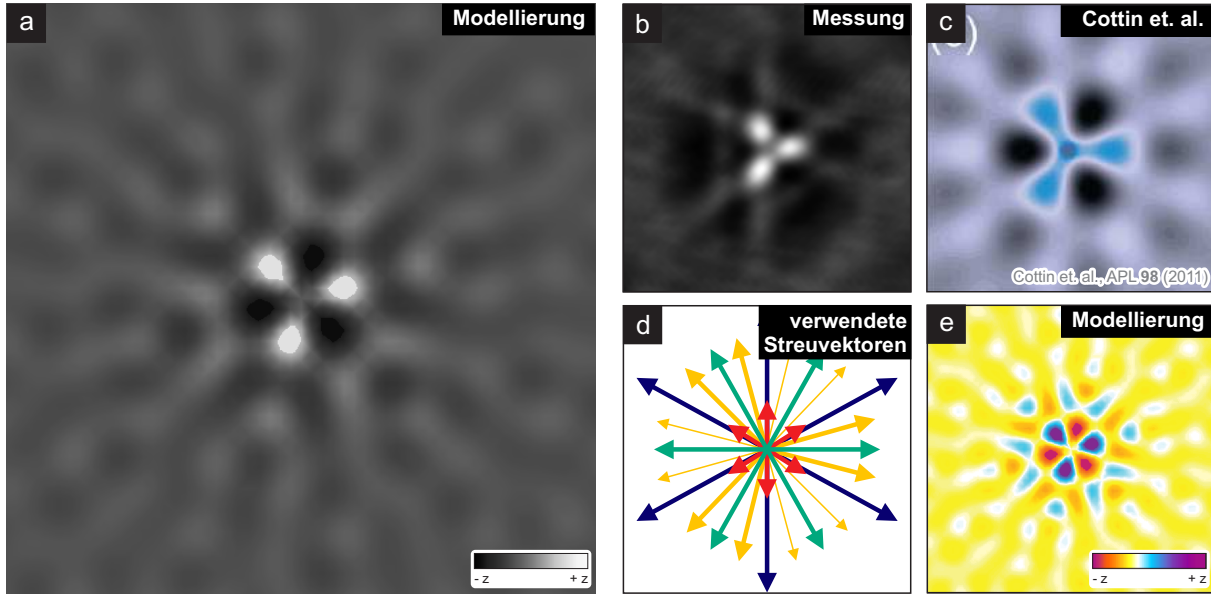


Abbildung 7.14: a) Ergebnis der Überlagerung aller in Abb. 7.12 und Abb. 7.13 dargestellten Modellierungen der Einzelperiodizitäten für $U_{\text{Bias}} = 0 \text{ V}$. b) Constant-current STM-Messung des Streupatterns eines Co-Subsorbat-Atoms bei $U_{\text{Bias}} = 60 \text{ meV}$. c) Modellierung von COTTIN ET AL. durch die Superposition von drei ebenen Wellen [252]. d) Darstellung aller verwendeten Streuvektoren in der indizierenden farblichen Darstellung aus Abb. 7.12 und Abb. 7.13. e) Zur besseren Erkennbarkeit die Modellierung aus a) noch einmal in Falschfarbendarstellung.

7.2.2 Der Einfluss auf die lokale Zustandsdichte

Bisher wurde gezeigt, dass das Auftreten des Streupatterns zusammen mit der starken Dispersion des Patterns sowie die Möglichkeit der Modellierung über ebene Wellen die Schlussfolgerung erlauben, dass die deponierten Übergangsmetalle in die Oberfläche eingebaut werden und dass diese in einem weiten Bereich die lokale Zustandsdichte ändern. Da sich die Topografie der Oberfläche nicht ändert, muss das Streupattern auf eine geänderte lokale Zustandsdichte zurück geführt werden. Die Ausdehnung des Streupatterns ist inklusive der höheren Ordnungen mehr als 10 nm. Im Vergleich zur Gitterkonstante von etwa 0,5 nm bedeutet das einen großen Einfluss auf die lokale Zustandsdichte. Auf makroskopischer Skala hat dies zur Folge, dass bereits für eine sehr geringe Dichte an Subsorbat-Atomen die Leitfähigkeit solcher Bi(111)-Filme stark beeinflusst wird. Diese These wird in den in Kap. 8 vorgestellten Magnetotransport-Messungen bestätigt.

Zur Untersuchung des lokalen Einflusses der Subsorbat-Atome auf die Zustandsdichte wird jedoch auch eine sehr lokale Methode angewandt. Abbildung 7.15a) zeigt eine typische STM-Messung eines eingebauten Co-Subsorbat-Atoms in einen 20 nm dicken Bi(111)-Film bei einer Tunnelspannung von $U_{\text{Bias}} = 60 \text{ mV}$. Neben dem zentralen dreizähligen kleeblattartigen Pattern sind besonders die höheren Ordnungen gut zu erkennen. Diese Messung wurde im constant-current-Modus durchgeführt. Das bedeutet, dass die Elektronik nach einer Änderung des Tunnelstroms den Abstand der Spitze

zur Probe nachregelt. Bei einer konstanten lokalen Zustandsdichte und Tunnelwahrscheinlichkeit wird so im Regelsignal die Topografie der Probenoberfläche abgebildet. Für den Fall, dass sich die Zustandsdichte jedoch ändert, kann keine eindeutige Aussage mehr getroffen werden, da bei einer lokal erhöhten Zustandsdichte die Tunnelwahrscheinlichkeit zunimmt, damit der Tunnelstrom steigt und sich die Spitze zurückzieht.

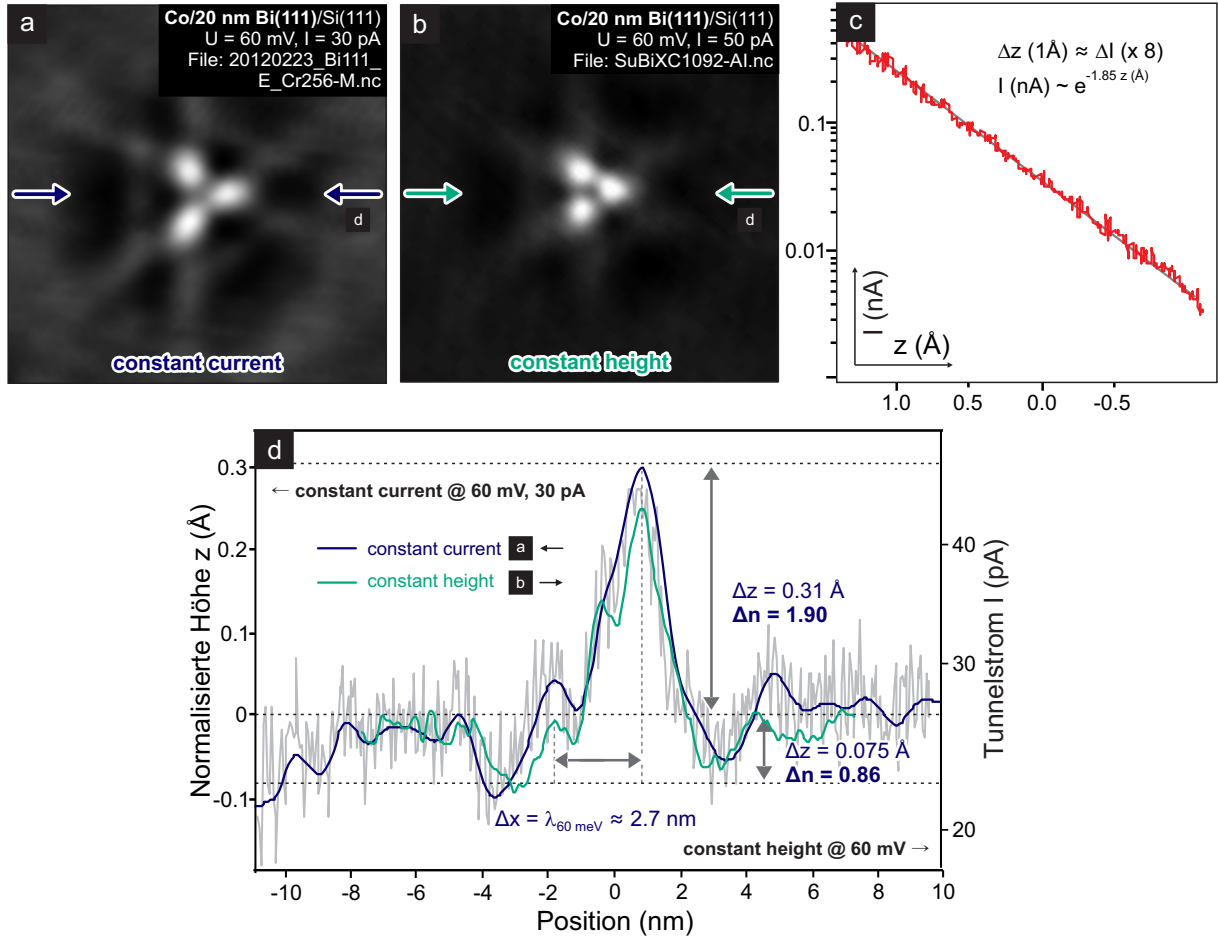


Abbildung 7.15: a) Constant-current STM-Messung eines einzelnen Co-Subsorbate-Atoms bei $U_{\text{Bias}} = 60$ mV. b) Constant-height STM-Messung eines einzelnen Co-Subsorbate-Atoms. c) Tunnelstrom I (nA) in Abhängigkeit des Abstandes z (Å) zwischen der Spitze und der Probe. d) Aus den Linienprofilen durch a) und b) lässt sich neben der charakteristischen Wellenlänge von $\lambda_{60 \text{ mV}} = 2,7$ nm die Änderung der lokalen Zustandsdichte um etwa einen Faktor 3 beobachten.

Um dieses Problem zu umgehen und auch quantitative Aussagen über die Änderung der lokalen Zustandsdichte machen zu können, muss folglich auf die Regelung verzichtet und so die Messung bei einem konstanten Abstand zwischen der Spitze und der Probe durchgeführt werden. Messtechnisch besteht hierbei die Herausforderung, das gesamte Experiment mit allen Parametern so konstant betreiben zu können, dass sich der Abstand zwischen der Spitze und der Probe nicht messbar ändert. Die Empfindlichkeit liegt bei weniger als 1 pm. Da bereits möglicher thermischer Drift deutlich größer ist, muss ein Temperaturunterschied zwischen der Probe und der Spitze komplett unterbunden und die Temperatur über Tage hinweg stabil gehalten werden. Unter optimalen Bedingungen lässt sich dann eine hoch aufgelöste constant-height-Messung durchführen. Eine solche Messung ist in Abb. 7.15b) dargestellt. Qualitativ zeigt die Messung ein sehr ähnliches Streupattern.

Aus der Kenntnis der Abhängigkeit des gemessenen Tunnelstroms vom Abstand zwischen der Spitze und der Probe lässt sich über einen exponentiellen Zusammenhang unter Verwendung der

Tersoff-Hamann-Theorie der in Abb. 7.15b) gemessene Strom in eine Dichteinformation umrechnen. Hierzu wurde an einer Stelle außerhalb des Streupatterns auf dem Bi(111)-Film die Tunnelspitze kontrolliert zurück gezogen und dabei der Tunnelstrom aufgezeichnet. Diese Messung ist in Abb. 7.15c) dargestellt. Es kann ein exponentieller Verlauf mit $I \sim e^{-1.85 \cdot z(\text{\AA})}$ gefittet werden. Dabei wurde die z-Achse der $I(z)$ -Messung an einer definierten Bi(111)-Stufe⁴ kalibriert. Nach Gl. 1.43 kann im Rahmen der Tersoff-Hamann-Näherung die Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand zwischen der Spitze und der Probe beschrieben werden durch $I = e^{-1.025 \cdot d(\text{\AA}) \cdot \sqrt{\phi(\text{eV})}}$, wobei ϕ die Austrittsarbeit des untersuchten Materials ist. Anhand des gemessenen Zusammenhangs folgt eine gemessene Austrittsarbeit von etwa 3,3 eV. In der Literatur sind für die Austrittsarbeit von Bi(111) Werte zwischen 4 eV und 4,5 eV zu finden [276, 277]. Die Abweichung kann einerseits durch Abweichungen vom in der Tersoff-Hamann-Näherung angenommenen Idealfall erklärt werden, andererseits ist, bestimmt durch Spitzenformungsprozesse, die Tunnelspitze mit Bi verunreinigt und kann nicht mehr als rein metallisch angenommen werden. Dies führt zu einer effektiven Änderung der gemessenen Austrittsarbeit. Weiterhin werden bei der Tersoff-Hamann-Näherung die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Spitze und der Probe über eine Fermiverteilung für RT genähert, was eine Verwendung für den Bereich tiefster Temperaturen nur bedingt zulässt.

Um den Einfluss des eingebauten Substrat-Atoms auf die lokale Zustandsdichte auszudrücken, wird über Gl. 1.43 unter der Verwendung der aus der Literatur bekannten Austrittsarbeit für Bi von $\phi_{\text{Bi}} = 4,1 \text{ eV}$ [276] die Änderung der lokalen Zustandsdichte berechnet. Dabei muss berücksichtigt werden, dass eine Erhöhung der normalisierten Höhe im Zentrum des Streupatterns eine Verringerung des Abstandes zwischen der Spitze und der Probe bedeutet. Für die Verringerung des Abstandes um $\Delta z = 0,31 \text{ \AA}$ folgt exemplarisch eine Änderung der lokalen Zustandsdichte von $\Delta n \propto \frac{I(\Delta z)}{I_0} \approx 1,89$.

Die absolute Änderung der lokalen Zustandsdichte liegt etwa bei einem Faktor 3. Bei der Verwendung der constant-height-Messung kann unter der Annahme einer konstanten Tunnelwahrscheinlichkeit die Änderung der lokalen Zustandsdichte direkt aus der Änderung des Tunnelstroms abgelesen werden. Diese liegt ebenfalls bei einem Faktor 2 bis 2,5 und bestätigt damit qualitativ diese Aussage.

7.2.3 Hohe und höchste Bedeckungen

Im Folgenden soll die Frage einer möglichen Grenzbedeckung geklärt werden. Für eine mögliche technologische Anwendung ist die Kenntnis der maximalen Menge an Substrat-Atomen wichtig, da diese das Dotierlevel bestimmt. Häufig wird in diesem Zusammenhang von Delta-Doping gesprochen [278–280]. Im Rahmen dessen wird gezeigt, dass die Substrat-Atome vor dem Einbau in den Film eine geringe Diffusionsenergie besitzen. Die adsorbierten Atome können, wie später gezeigt wird, nur an bestimmten Gitterplätzen eingebaut werden. Ist kein entsprechender Gitterplatz frei, können sich die adsorbierten Atome einige wenige nm bewegen, bis ein geeigneter Einbauplatz erreicht wird.

Zunächst wurde überprüft, ob der Einbauplatz des Substrat-Atoms durch eine energetisch günstige Ausbildung eines 2D-Spin-Übergitters definiert ist. DFT-Rechnungen von NORA VOLLMERS und UWE GERSTMANN haben gezeigt, dass eine, wie in Abb. 7.16a) dargestellte, Spin-Überstruktur gegenüber einem rein zufällig orientierten Spin eine leichte Minimierung der Gesamtenergie des Systems in der Größenordnung meV zur Folge haben. Es zeigt sich jedoch, dass dieser Energiebeitrag im Vergleich zu den Energien, die das System durch den Einbau selbst gewinnt, vernachlässigbar klein ist. Unter der Annahme eines möglichen 2D-Spin-Übergitters müsste sich ein solches Gitter in STM-Messungen finden lassen. Abbildung 7.16b) zeigt jedoch, dass das nicht der Fall ist. Die schwarz dargestellten Zentren sind bei allen erkennbaren Substraten auf unterschiedlichen Positionen zu

⁴Der verwendete Datensatz ist Si111-Bi2-A010-topo-M.nc.

sehen. Die Substrate werden also nicht an einem solchen Spin-Übergitter ausgerichtet. Zudem ist die Dichte der Substrat-Atome recht gering, wodurch die Wahrscheinlichkeit einer Unterbrechung eines Spin-Übergitters steigt.

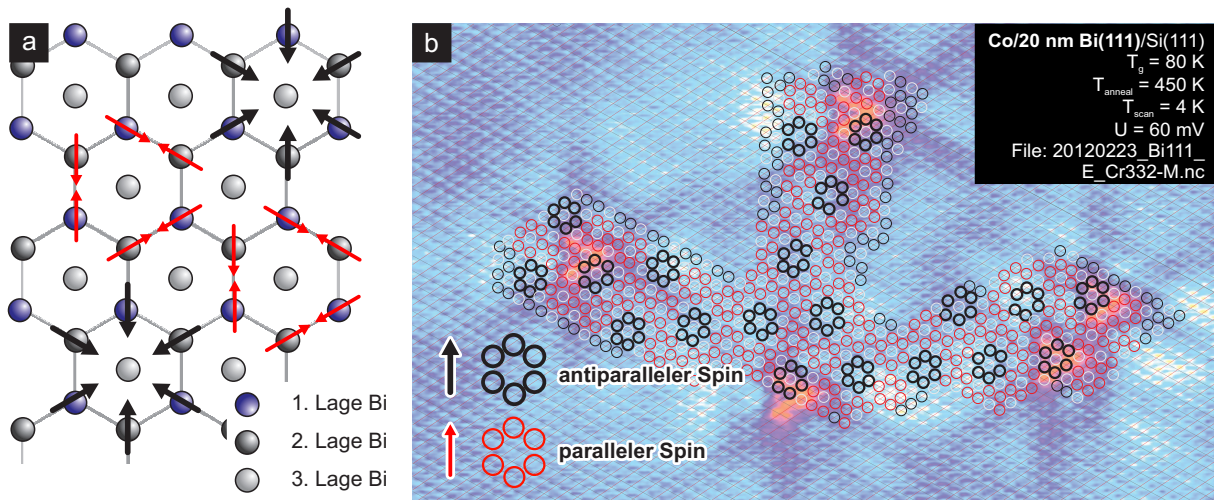


Abbildung 7.16: DFT-Simulationen von NORA VOLLMERS, UWE GERSTMANN aus der AG von PROF. WOLF-GERO SCHMIDT ergeben, dass eine abwechselnd parallel- und antiparallele Ausrichtung der Spins der Bi-Oberflächenatome, wie in a) gezeigt, eine Energieabsenkung im Bereich einiger meV liefert. Tatsächlich scheint diese Barriere, aufgrund des großen Unterschieds zum Energiegewinn beim Einbau selbst, keine Rolle zu spielen. b) STM-Messung einzelner Co-Substrat-Atome in Falschfarbendarstellung. In schwarz: Antiparallel ausgerichtete Spins, in Rot: parallel ausgerichtete Spins. Es ist zu erkennen, dass die Co-Substrate nicht nur im Spin-Übergitter einrasten.

Der für den Einbau entscheidende Ordnungsparameter ist nicht Spin, sondern der definierte Einbauplatz im Gitter selbst. Bei Betrachtung der atomaren Struktur der Bi(111)-Oberfläche fällt auf, dass diese Oberfläche innerhalb der BL eine große 'Öffnung' der Oberfläche hat. Es wird sich zeigen, dass diese große *Öffnung* der Oberfläche einen Einbau ermöglicht. Dabei kommt es zu einer Bindung des eingebauten Substrat-Atoms mit der Bi(111)-Oberfläche. Der Einbau kann jedoch nicht an jedem möglichen Platz stattfinden, da es sonst zu einer Aufspaltung und damit zu einer Zerstörung der Bi-Bilage kommen würde.

Um die maximale Grenzbedeckung und eine mögliche Wechselwirkung zu untersuchen, wurden sukzessiv höhere Mengen an Co-Atomen in die Oberfläche eingebracht und statistisch untersucht. Abbildung 7.17 zeigt drei identische STM-Messungen der Bi(111)-Oberfläche bei $U_{\text{Bias}} = 50 \text{ mV}$. Zwischen den einzelnen Messungen wurde weiteres Co aufgedampft, sodass die Anzahl der beobachteten eingebauten Co-Substrat-Atome mit der Depositionsdauer zunimmt. Dies zeigt zum einen, dass die auftauchenden Streupattern eindeutig das Vorhandensein der eingebauten Co-Substrat-Atome belegen, zum anderen belegt die Messreihe die für die folgende Analyse nötige, enorme Stabilität des Experiments. Trotz einer geringen Entfernung der Spitze von der Probenoberfläche ist es möglich, über Stunden oder Tage eine identische Stelle zu untersuchen. So kann eine von a) zu c) von $n = 15 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ auf $n = 40 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ ansteigende Dichte an Co-Substrat-Atomen beobachtet werden.

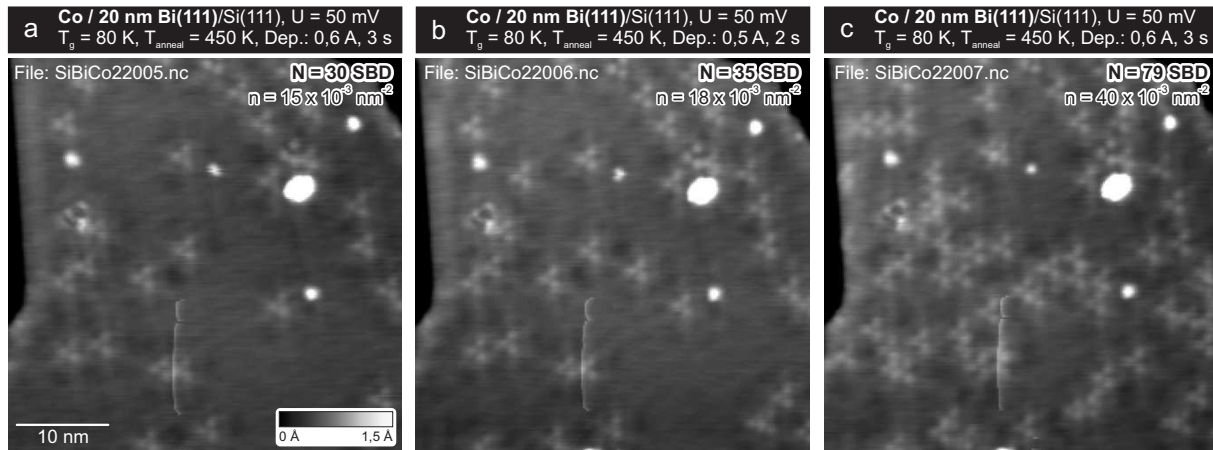


Abbildung 7.17: STM-Messungen eines 20 nm dicken Bi(111)-Films nach Einbettung von Co-Substrat-Atomen. Der dargestellte Ausschnitt zeigt jeweils $45 \times 45 \text{ nm}^2$. a) Deposition für 3 sec bei 0,6 A Filamentstrom. Dies entspricht einer Dichte von Co-Substraten von $n = 15 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$. b) Erneute Deposition für 2 s bei 0,5 A. c) Erneute Deposition für 3 s bei 0,6 A Filamentstrom. Die endgültige Dichte beträgt $n = 40 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$.

Zur Klärung der Fragestellung einer möglichen Grenzbedeckung ist jedoch eine weitere Erhöhung der Bedeckungen mit besserer Statistik notwendig. Dies bringt allerdings zwei Probleme mit sich: Auf der einen Seite tauchen trotz der Verwendung des optimierten Wachstumsrezeptes bei größeren Ausschnitten der Bi(111)-Oberfläche Stufen auf, die eine gleichbleibende Skalierung verhindern, auf der anderen Seite führt eine erhöhte Bedeckung zu einer Überlagerung der einzelnen Streupattern. Dies erschwert für hohe Bedeckungen eine Identifizierung der Co-Substrat-Atome. Eine Methode, die Datensätze geeignet auswerten zu können, ist die einfache Differenzierung der STM-Messung. Abbildung 7.18a) zeigt eine STM-Messung eines 20 nm dicken Bi(111)-Films im constant-current-Modus.

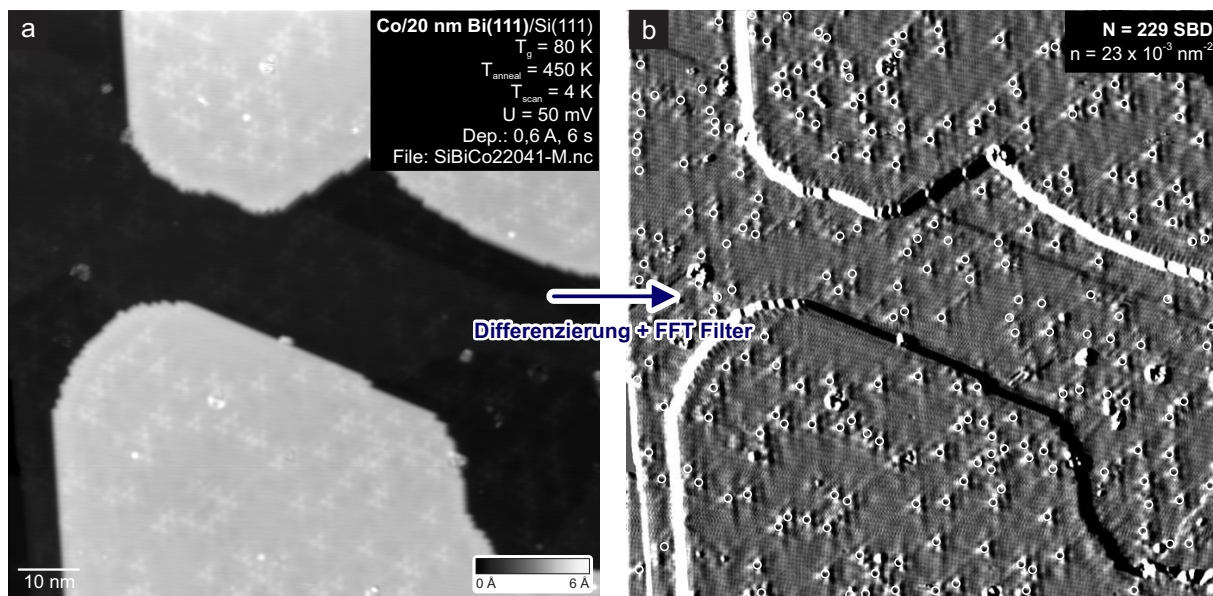


Abbildung 7.18: a) STM-Messung eines 20 nm dicken Bi(111)-Films nach Aufbringung von einzelnen Co-Substrat-Atomen bei $U_{\text{Bias}} = 50 \text{ mV}$. Das FOV beträgt $100 \times 100 \text{ nm}^2$. b) Zur besseren Darstellung wurde das Bild differenziert und hochfrequentes Rauschen durch einen FFT-Filter beseitigt. Die deutlich sichtbaren einzelnen Co-Substrat-Atome wurden mit einem weißen Kreis markiert. Es ist eine Dichte von $n = 20 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ zu zählen.

Das FOV beträgt $100 \times 100 \text{ nm}^2$ und die Tunnelspannung liegt bei $U_{\text{Bias}} = 50 \text{ mV}$. Es ist deutlich zu sehen, dass die eingebauten Co-Subsorbat-Atome nur auf den oberen Terrassen erkennbar sind. Bei einer Kontrastanpassung würden folglich die Streupattern auf der mittleren, unten liegenden Terrasse nicht mehr erkennbar sein. In der in b) dargestellten Differenzdarstellung sind jedoch alle einzelnen Streupattern klar zu erkennen und können auch über die Stufenkanten hinaus identifiziert werden.

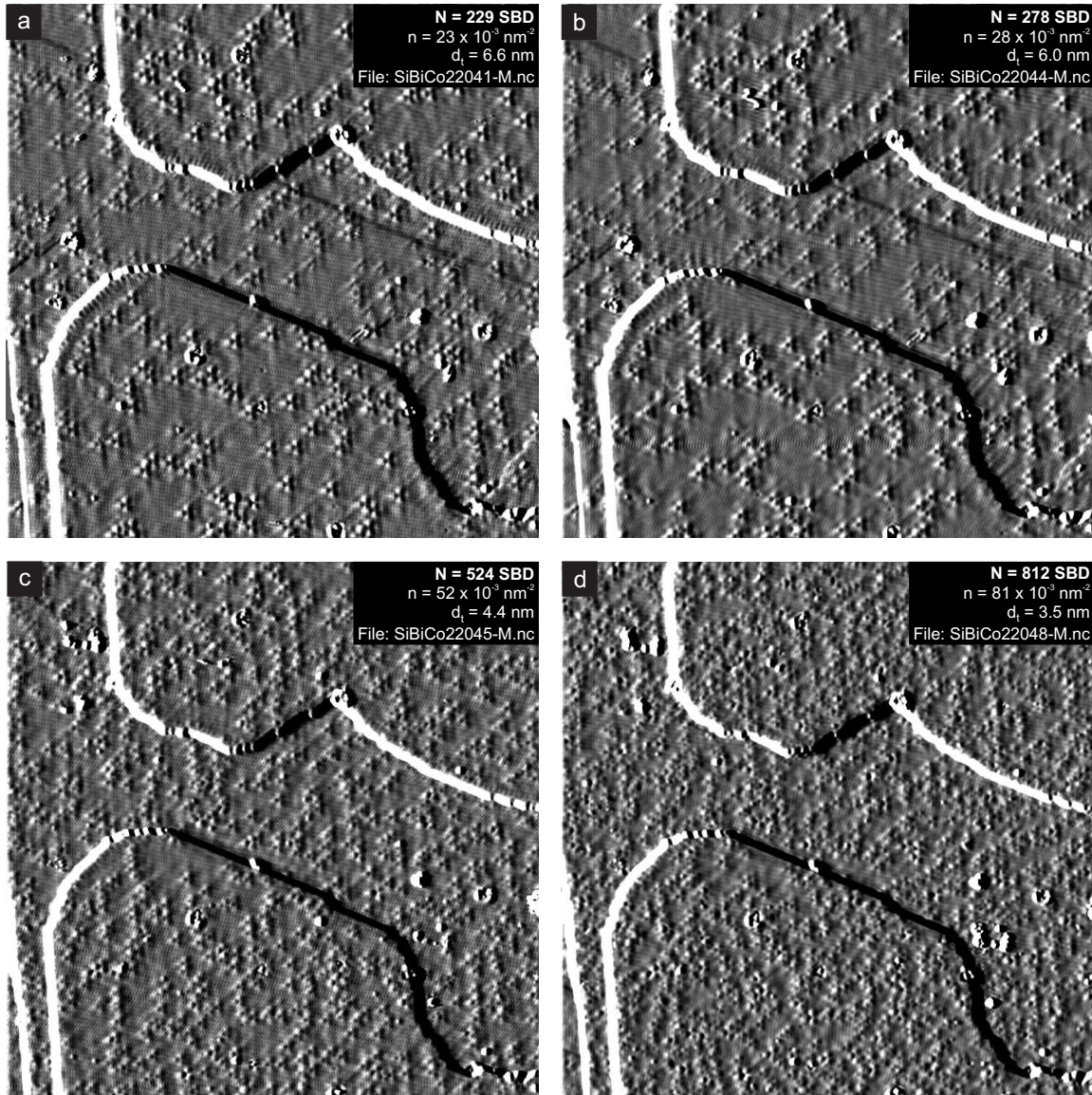


Abbildung 7.19: a)-d) Übersicht verschiedener STM-Messungen nach schrittweiser Deposition von Co-Subsorbat-Atomen. Alle STM-Messungen im constant-current Modus bei $U_{\text{Bias}} = 50 \text{ mV}$. Das FOV beträgt entsprechend Abb. 7.18 ebenfalls $100 \times 100 \text{ nm}^2$.

Die Identifikation der Streupattern und damit die Bestimmung der Dichte der eingebauten Co-Subsorbat-Atome geschieht im Folgenden auf zwei Arten. Bei geringen Bedeckungen kann ein Particle-Finder aufgrund eines gesetzten Intensitätsgrenzwertes die drei kleeblattartigen zentralen Intensitäten des Streupatterns erkennen und so identifizieren. Bei höheren Bedeckungen funktioniert diese Methode nicht zuverlässig genug, sodass die einzelnen Streuzentren individuell identifiziert und ihre Schwerpunktpositionen von Hand bestimmt wurden. Im Fall von Abb. 7.18 können $N = 229$ Co-Subsorbat-Atome gezählt werden, was einer Dichte von $n = 23 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ entspricht.

Abbildung 7.19 zeigt den in Abb. 7.18 dargestellten Ausschnitt nach sukzessiver Erhöhung der Substrat-Bedeckung. Die Anzahl der eingebauten Substrate nimmt dabei von $N = 229$ bis zu $N = 812$ um etwa einen Faktor 4 zu. Die schließlich in Abb. 7.19d) erreichte maximale Dichte beträgt $n = 81 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$. Qualitativ ist neben der steigenden Zahl der eingebauten Substrat-Atome vor allem zu erkennen, dass die einzelnen Streupattern überlappen und durch die starke Interferenz nur noch schwer zu identifizieren sind. Eine Lokalisierung der einzelnen Schwerpunktpositionen kann bei weiter erhöhter Bedeckung nicht mehr durchgeführt werden.

Ein Ansatz, um die Fragen nach einer Grenzbedeckung sowie einer möglichen Wechselwirkung der Substrat-Atome zu klären, ist die Berechnung der 2D-Paarkorrelationsfunktion. Diese beschreibt die Häufigkeit, mit der man ein Objekt im Abstand r von einem zweiten identischen Objekt findet. In diesem Fall wird dazu eine STM-Messung nach einer Verschiebung um einen Abstand x mit sich selbst verglichen. Absolute Übereinstimmung, die Selbstidentität, folgt daher bei einem Abstand von 0 nm. Die Paarkorrelationsfunktion ist in Abb. 7.20 für die vier in Abb. 7.19 gezeigten STM-Messungen dargestellt. Bei allen vier Messungen lässt sich etwa bei 1,6 nm ein Intensitätsmaxima ausmachen. Dies ist dem zentralen kleeblattartigen Element des Streupatterns zuzuordnen und kann mit $\lambda/(2 \cdot \sin(60^\circ))$ über die aus Abb. 7.5 gewonnene Wellenlänge $\lambda = 2,7 \text{ nm}$ erklärt werden.

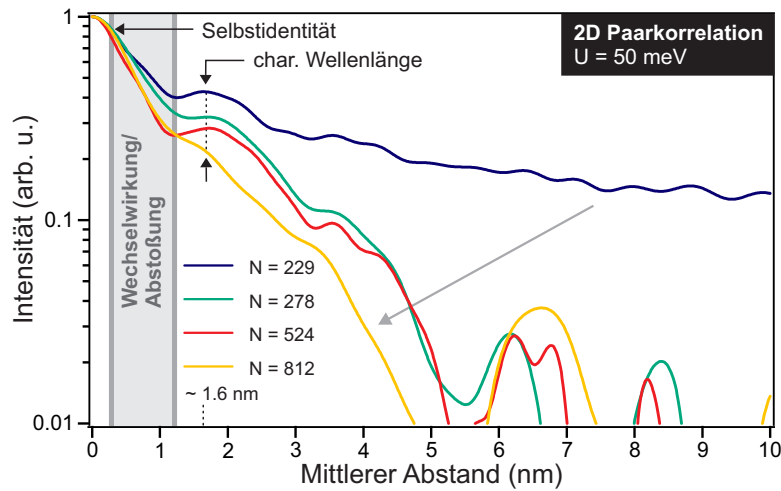


Abbildung 7.20: Darstellung der 2D-Paarkorrelationsfunktionen der in Abb. 7.19 abgebildeten STM-Messungen. Die in Abb. 7.21 gefundenen Zusammenhänge können bestätigt werden. Mit zunehmender Dichte der Substrat-Atome kommt es zu einer Lokalisierung und Ordnung dieser. Zu erkennen ist, dass der Peak, der durch die charakteristische Wellenlänge des Streupatterns gegeben ist, unverändert bleibt. Die farbliche Darstellung indiziert unterschiedliche Bedeckungen.

Neben der Selbstkorrelation des Streupatterns und der charakteristischen Wellenlänge ist in den Kurven jedoch keine relevante Information zu erkennen. Die Selbstidentität übersteigt besonders für die geringe Bedeckung die Effekte der reinen Paarkorrelation. Mit zunehmender Bedeckung sinkt der Anteil der Selbstkorrelation, was zu einer generellen Abnahme der Korrelationsfunktionen führt. Wie bereits angesprochen ist aber bei höchsten Bedeckungen die Auswaschung der Streupattern durch Interferenzeffekte so groß, dass auch die Intensität durch die charakteristische Wellenlänge bei 1,5 nm abnimmt.

Eine mögliche Wechselwirkung der einzelnen Substrat-Atome müsste durch ein verminderten Wert der Paarkorrelationsfunktion zu sehen sein. Da in diesem Bereich kleiner Abstände die Daten jedoch durch die Selbstkorrelation des Patterns dominiert sind, muss eine andere Methode zur weiteren Analyse verwendet werden. Hierzu werden die Koordinaten der Schwerpunktpositionen

aller in Abb. 7.19 identifizierten Substrate ausgewertet und die Abstände eines jeden Substrat-Atoms zu seinem nächsten Nachbarn berechnet. Hieraus kann eine Abstandsverteilung generiert und ausgewertet werden. Bei einer rein zufällig unkorrelierten Verteilung wäre bei einem FOV von $100 \times 100 \text{ nm}^2$ und einer Bedeckung von $N = 229$ Substrat-Atomen ein statistischer mittlerer theoretischer Abstand von $d_t = 100 \text{ nm} / \sqrt{229} = 6,6 \text{ nm}$ zu erwarten.

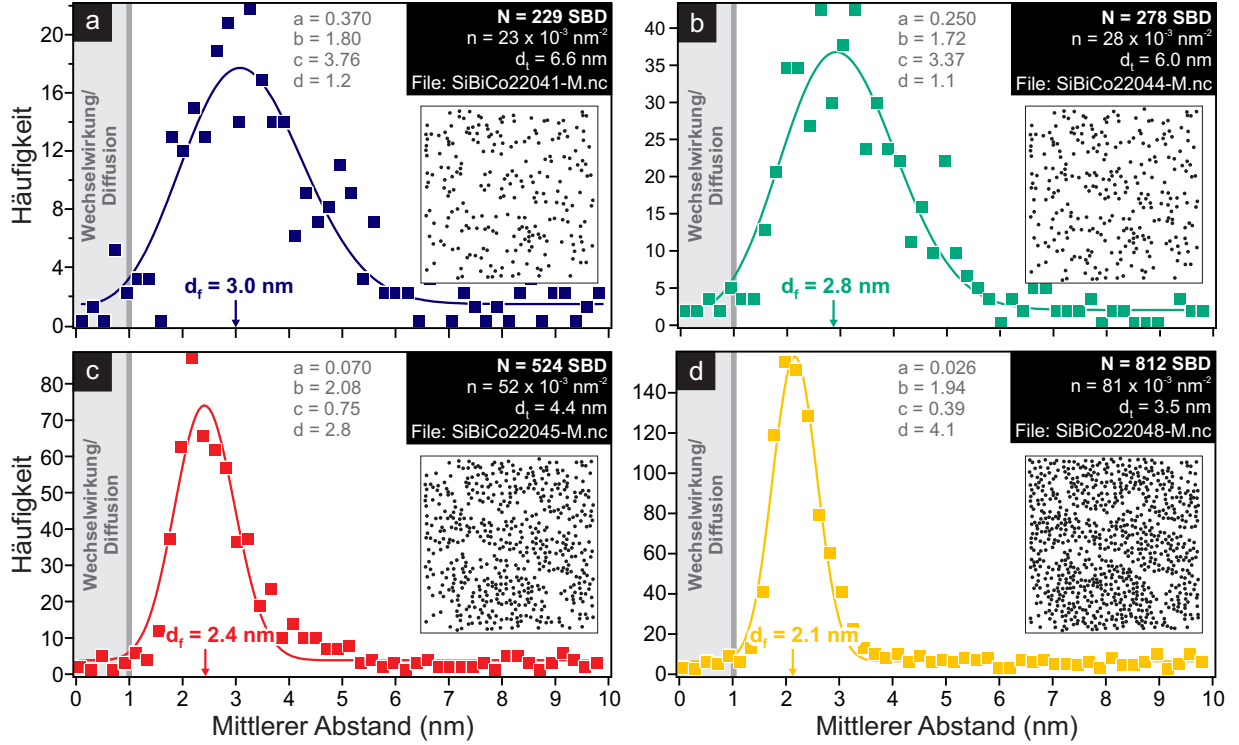


Abbildung 7.21: Statistisch auftretende mittlere Abstände zwischen den einzelnen identifizierten Co-Substrat-Atomen für die in Abb. 7.19 dargestellten STM-Messungen. Mit zunehmender Dichte nimmt die Breite der Verteilung stark ab, die initiale Flanke bleibt jedoch bei einem minimalen mittleren Abstand von knapp unter 2 nm bestehen. Dies ist als Indiz für eine abstoßende Wechselwirkung zu sehen. Die farbliche Darstellung indiziert unterschiedliche Bedeckungen.

Abbildung 7.21 zeigt die Ergebnisse der automatisierten Auswertung. Aufgetragen sind Histogramme über die ermittelten Abstände für die vier untersuchten Bedeckungen. Als Inset jedes Histogramms ist die jeweilige Verteilung der Schwerpunktpositionen zu sehen. Mit zunehmender Bedeckung zeigen die in Abb. 7.21a) bis d) dargestellten Kurven, dass der mittlere Abstand zwischen den einzelnen *Single Black Defects* (kurz, engl.: SBDs) abnimmt und die Verteilungen mit zunehmender Bedeckung schmaler werden. Der Schwerpunkt der Verteilung zeigt, dass der gemessene mittlere Abstand d_f nicht wie erwartet z.B. für $N = 229$ bei $d_t = 6,6 \text{ nm}$ liegt, sondern mit $d_f = 3,0 \text{ nm}$ einen kleineren Wert aufweist. Diese Diskrepanz zwischen dem theoretischen mittleren Abstand d_t und dem ermittelten mittleren Abstand d_f tritt für alle Bedeckungen auf und kann durch topografische Gegebenheiten der Oberfläche erklärt werden. An den Stufenkanten der Oberfläche scheint der lokalisierte elektronische Zustand durch die geänderte Koordination einen Einbau zu verhindern, sodass die gemessene mittlere Dichte geringer ausfällt. Die Stärke der Diskrepanz kann jedoch auch auf eine attraktive Wechselwirkung der Substrat-Atome hinweisen. Die mit Zunahme der Bedeckung abnehmende Breite der Verteilung bedeutet, dass die Ordnung der Substrat-Atome zunehmen muss. Dies kann nur durch eine abstoßende Wechselwirkung erklärt werden, die es ermöglicht, die Fläche zunehmend mit Substrat-Atomen aufzufüllen, ohne dass es zur Bildung von Clustern an der Oberfläche kommt.

Die jeweiligen Verteilungen der Substrat-Atome scheinen zufällig zu sein. Tatsächlich lässt sich die gemessene radiale Verteilung allgemein über die radiale Wahrscheinlichkeitsverteilung eines zufälligen 2D-Systems beschreiben. Ein vergleichbares Verhalten ist beispielsweise bei der Beschreibung von zufällig auftretenden Monsterwellen zu beobachten. Dafür wird ein unkorreliertes Gauß-verteiltes 2D-System angenommen und das Auftreten von Monsterwellen untersucht [281]. Dieser Zusammenhang ist analog z.B. bei der Wahrscheinlichkeitsverteilung $|u_{n,l}|^2$ der Radialwellenfunktionen $u_{n,l}$ des 1s-Orbitals im Coulomb-Zentralkraftfeld [77] zu finden. Um jedoch eine mögliche Wechselwirkung der Substrat-Atome, und damit eine Verschiebung der Wahrscheinlichkeitsverteilung mit r berücksichtigen zu können, wurde als Fitfunktion unter Beibehalt des konzeptionellen Zusammenhangs folgende Gleichung mit den freien Parametern a, b, c und d verwendet:

$$f(r) = \frac{r}{a} \cdot e^{-\frac{(r-b)^2}{c}} + d \quad (7.1)$$

Die Parameter a und c dienen dabei der Skalierung der Verteilung, wobei Parameter b den Abstandsoffset der x-Achse beschreibt. Über den Parameter d kann ein vorhandener y-Offset und damit *Rauschen* der Messung ausgeglichen werden.

Anhand der in Abb. 7.21 abzulesenden Fitparameter ist für alle Messungen eindeutig zu erkennen, dass alle Abstandsverteilungen um einen ähnlichen Parameter $b \approx 2 \text{ nm}$ verschoben sind. Ohne eine Verschiebung b lassen sich die Daten nicht fitten. Die Ursache hierfür ist durch die abstoßende Wechselwirkung der Substrat-Atome gegeben. Phänomenologisch ist dies zu erwarten, da jeder für den Einbau in die Bi-Oberfläche mögliche Gitterplatz nur maximal einmal besetzt werden kann. Jedoch belegt die Verschiebung der Abstandsverteilung diesen Zusammenhang gemeinsam mit der dafür nötigen endlichen *Mobilitätslänge*, die die Substrat-Atome besitzen müssen. Es sind keine Substrat-Atome mit einem Abstand unter etwa 1 nm zu finden. Diese repulsive Wechselwirkung muss vor dem Einbau eintreten.

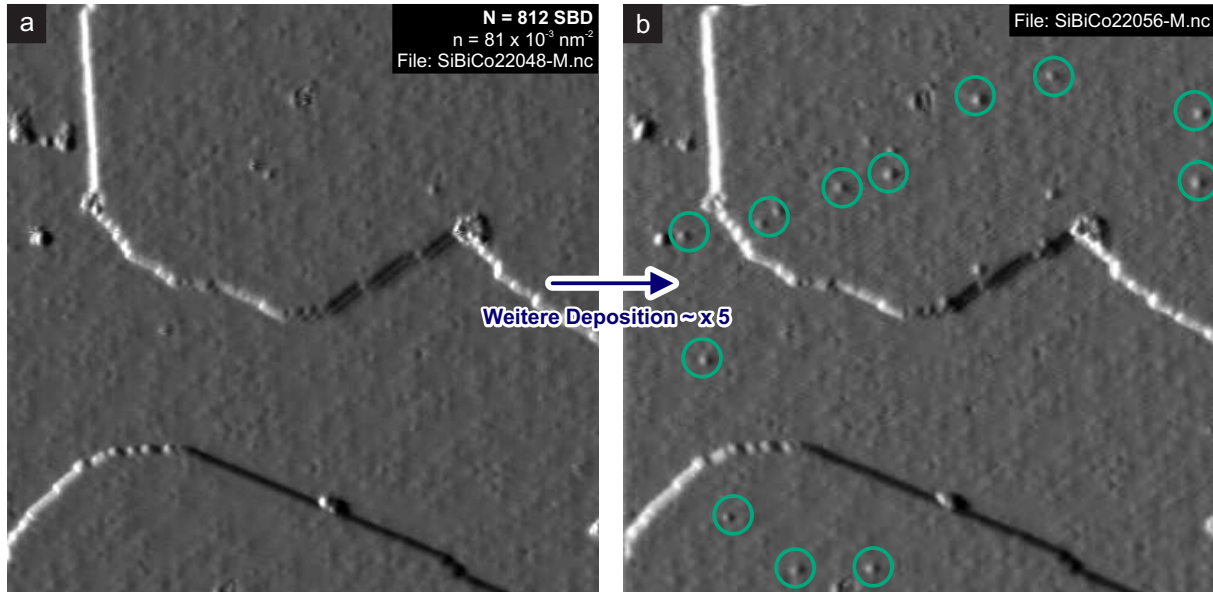


Abbildung 7.22: Weiterführende STM-Messungen in Differenzdarstellung entsprechend der in Abb. 7.19 dargestellten Messungen unter identischen Tunnelparametern. Bei weiterer Deposition scheint die Modulation der Streupattern nicht mehr zu zunehmen, sondern kleine Inseln sind auf der Oberfläche zu erkennen (in grün markiert). Bei diesen Inseln handelt es sich wahrscheinlich um das zusätzliche Co, das nicht mehr in die Oberfläche eingebaut werden kann. Zur besseren Erkennbarkeit der Inseln ist der Kontrast im Vergleich zu Abb. 7.19 angepasst.

Da bei weiterer Deposition keine Identifikation der Streupattern mehr möglich ist, wurde für die Analyse einer Grenzbedeckung die Depositionszeit berücksichtigt. Abbildung 7.22a) zeigt die bereits bekannte STM-Messung mit einer Dichte von $n = 81 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$. Um eine höhere Bedeckung zu erreichen, wurde anschließend weiter Co adsorbiert. Die Depositionszeit war etwa um einen Faktor Fünf länger, was rechnerisch einer Dichte von etwa $n \approx 400 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ entspricht. Die anschließende STM-Messung ist in Abb. 7.22b) ebenfalls in Differenzdarstellung abgebildet und zeigt, neben den charakteristischen Streupattern, in Grün markiert Cluster auf der Oberfläche. Es muss gefolgert werden, dass es sich hierbei um Co-Atome handelt, die nicht mehr in die Oberfläche eingebaut werden können und so zu Clustern an der Oberfläche zusammenlaufen. Ein Indiz dafür, dass es sich um Co-Inseln handelt, findet sich in Kap. 7.2.5. Bei Temperaturerhöhung über $T = 250 \text{ K}$ sind ebenfalls kleine Inseln zu erkennen. Zusammenfassend wird eine abstoßende Wechselwirkung und eine Grenzbedeckung von etwa 0,5 Co-Subsorb-Atomen pro nm^2 beobachtet. Dies entspricht einer Dichte von $n_{\text{max,exp}} \approx 0,5 \text{ nm}^{-2}$ bzw. einer (3×3) -Überstruktur.

7.2.4 Der Einbauplatz

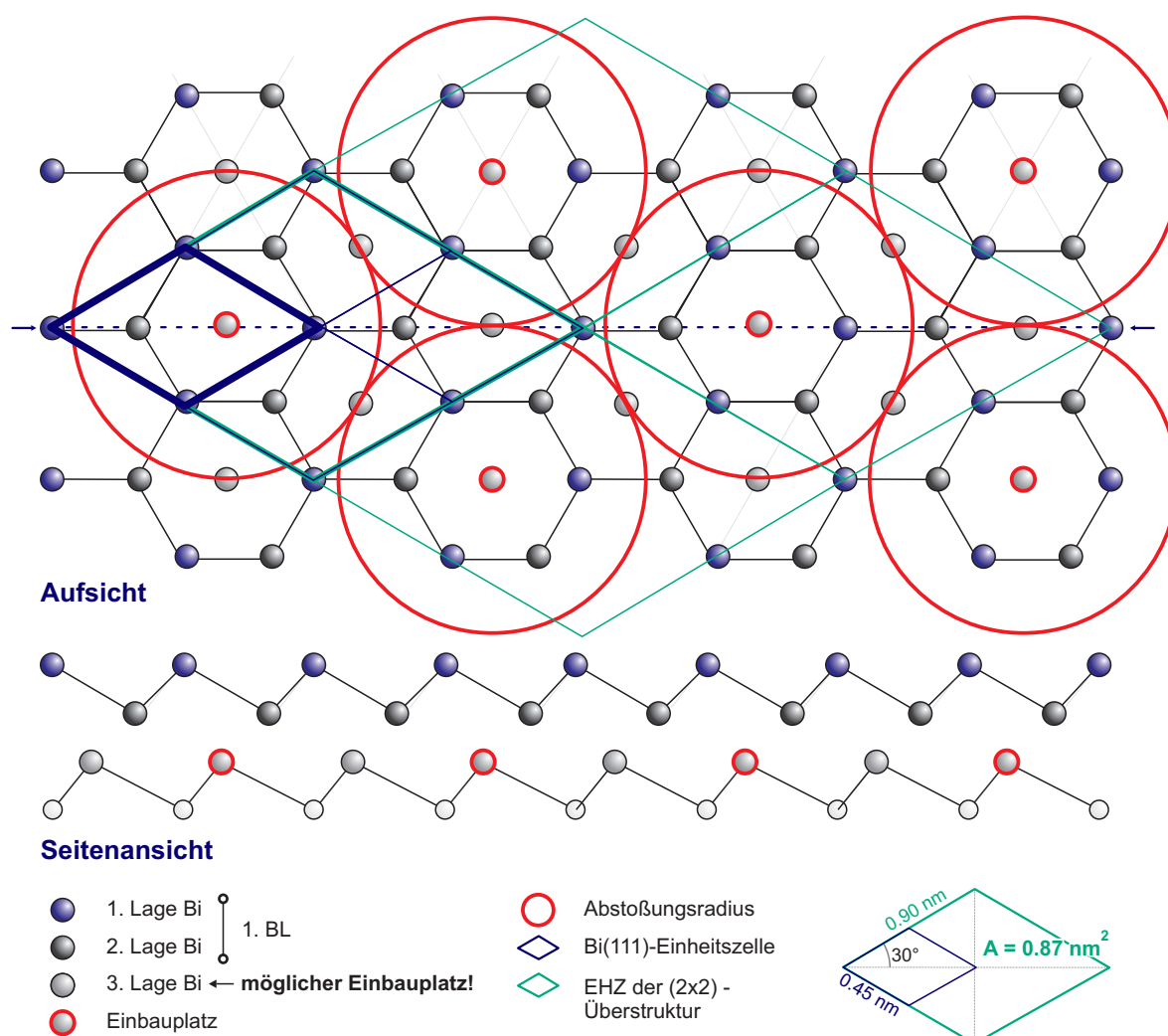


Abbildung 7.23: Skizze des Einbauplatzes des Subsorb-Atoms im Bi(111)-Kristallgitter. In Blau ist die Bi(111) Einheitszelle gekennzeichnet. Die Einheitszelle der aufgrund der Wechselwirkung der Subsorb-Atome resultierenden Überstruktur ist in Grün eingezeichnet. Aufgrund der Wechselwirkung wird nur jeder vierte mögliche Einbauplatz besetzt. Es resultiert in diesem Modell eine theoretisch maximal mögliche Grenzbedeckung von einem Subsorb-Atom pro nm^2 .

Die Subsorbat-Atome werden stets in einen identischen Platz innerhalb der Bi(111)-Oberfläche eingebaut. Diese Schlussfolgerung kann experimentell daraus gezogen werden, dass alle Streupattern absolut identisch aussehen und sich identisch verhalten. Bei Betrachtung der Bi(111)-Oberfläche in Abb. 7.23 ist zu sehen, dass die hellgrau markierten Bi-Atome in der dritten Lage zu erkennen sind. Die erste Bi-BL ist an dieser Stelle 'offen' und dieser Platz ist der mögliche Einbauplatz der Subsorbat-Atome. Diese können innerhalb der ersten BL über der Position der Bi-Atome der dritten Lage binden. Genaueres hierzu folgt in Kap. 7.5.

Jedoch kann nicht jeder mögliche Einbauplatz besetzt werden, da es beim Einbau zu einem Ladungstransfer der Subsorbat-Atome in die Bi-BL kommt und der Einbau, wie bereits erwähnt, einer Delta-Dotierung entspricht. Ähnlich wie es seit langem für Silizium bekannt ist und technologisch genutzt wird [282, 283], führt auch an dieser Stelle eine zu starke Dotierung zu einer Zerstörung des Kristalls. Rechnungen zeigen [284], dass sich die erste Bi-BL in der Mitte spalten würde, wenn tatsächlich jeder mögliche Einbauplatz genutzt würde. Im Fall von Si liegt der Beginn der Zerstörung der kristallinen Struktur oberhalb einer Dotierung von 10^{20} cm^{-3} . Dies entspricht in einer ML einer Flächendichte von etwa $100 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$. Tatsächlich scheint die Bi-BL auf die Delta-Dotierung unempfindlicher zu sein; hier kann etwa jeder vierte mögliche Einbauplatz besetzt werden.

In Abb. 7.23 ist neben der Bi(111)-Oberfläche die bei maximaler Dichte theoretisch erreichte (2×2) -Überstruktur eingezeichnet.[284] Um jeden Einbauplatz werden die umliegenden sechs nächsten möglichen Einbauplätze freigelassen. Dieser Abstoßungsradius ist in Rot gekennzeichnet. Die daraus resultierende Einheitszelle der (2×2) -Überstruktur ist in Grün dargestellt und hat bei einer Kantenlänge von $a = 0,9 \text{ nm}$ einen Flächeninhalt von $A = 0,87 \text{ nm}^2$. Sie kann aus vier primitiven Bi(111)-Oberflächeneinheitszellen zusammengesetzt werden, wovon nur ein möglicher Gitterplatz besetzt ist. Die in diesem Modell maximal erreichbare Dichte beträgt folglich $n_{\text{max,theo}} = 1,15 \text{ nm}^{-2}$. Experimentell kann dieser Wert nicht ganz erreicht werden, da die Co-Atome nur eine begrenzte *Mobilitätslänge* auf der Oberfläche haben und sich so statistisch nicht die maximale Bedeckung ausbilden kann, ohne dass Cluster auftreten. Dennoch kann der theoretisch maximale Wert bis auf einen Faktor Zwei experimentell bestätigt werden. Eine Überprüfung durch eine Visualisierung wie in Abb. 7.16b) ist zusammenfassend nicht möglich, da ein regelmäßiges Übergitter erst bei höchsten Bedeckungen ausgebildet werden kann. Dies würde eine Mobilität der Co-Subsorbat-Atome erfordern. Bei so geringen Bedeckungen wie in Abb. 7.16b) kann eine solche Überstruktur nicht ausgebildet werden.

7.2.5 Der Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Temperatur auf die eingebauten Subsorbat-Atome kann wichtige Antworten für das weitere Verständnis sowie vorhandener Energiebarrieren dieses Prozesses geben. Weiterhin liefern die folgenden Untersuchungen grundlegende Ergebnisse, um verstehen zu können, ob der barrierefreie Einbau auch bei Temperaturen oberhalb von $T = 5 \text{ K}$ eintritt. Hierfür wurde ein 20 nm dicker Bi(111)-Film als Basis-Film erzeugt. Nach der Suborption von Co bei $T = 5 \text{ K}$ wurde der Film aus dem STM entfernt und jeweils bis zur gewünschten Temperatur $T_{\text{temper,SBD}}$ auftauen lassen. Nach etwa 10 min wurde der Film wieder abgekühlt, ins STM transferiert und untersucht, ob die Streupattern noch vorhanden und damit die Subsorbat-Atome noch eingebaut sind. Der Einkühlprozess dauert jeweils etwa 20 Minuten .

Abbildung 7.24 stellt die Ergebnisse der untersuchten Temperaturschritte dar. Zu sehen sind jeweils STM-Messungen im constant-current-Modus, gemessen bei $T = 5 \text{ K}$. Die erste untersuchte Temperatur beträgt $T_{\text{anneal,SBD}} = 120 \text{ K}$. Nach dem Annealingprozess ist keine Veränderung der Oberfläche, der SBD-Dichte oder deren Streupattern feststellbar. Alle Subsorbat-Atome befinden

sich noch an identischer Einbaustelle und auch die Dichte ist mit der zuvor aufgetragenen Menge an Co-Atomen identisch. In b) ist der zweite Temperaturschritt dargestellt. Auch nach Annealing bei $T_{\text{anneal,SBD}} = 180 \text{ K}$ ist keine Änderung feststellbar. Das FOV dieser STM-Messung ist etwas kleiner, sodass die Dichte geringer erscheint. Es ist jedoch keine Änderung zum vorherigen Annealingschritt feststellbar. Anschließend wurde die Temperatur weiter bis $T_{\text{anneal,SBD}} = 230 \text{ K}$ erhöht. Noch immer tritt keine Änderung der Oberfläche oder der beobachteten Substrat-Dichte ein.

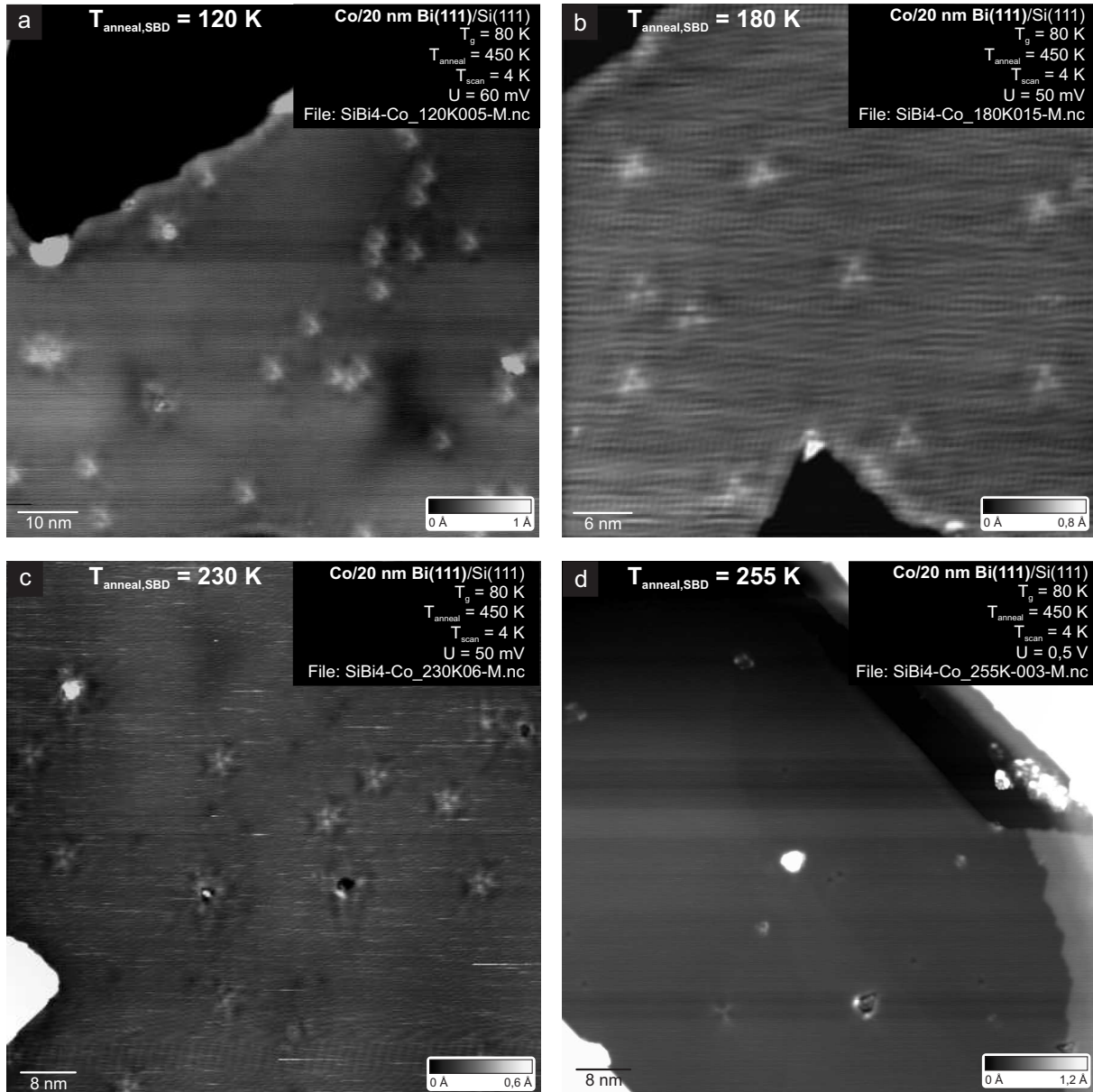


Abbildung 7.24: Serie an STM-Messungen von Co-Substrat-Atomen in einem Bi(111)-Film. Die Filme wurden jeweils aus dem STM in die Präparationskammer transferiert, bis auf die gewünschte Annealtemperatur gebracht und dort etwa 15 min gehalten. Anschließend wurden die Filme wieder abgekühlt und ins STM transferiert. Die verwendeten Temperaturen waren: a) $T_{\text{anneal,SBD}} = 120 \text{ K}$, b) $T_{\text{anneal,SBD}} = 180 \text{ K}$, c) $T_{\text{anneal,SBD}} = 230 \text{ K}$ und d) $T_{\text{anneal,SBD}} = 255 \text{ K}$. Bei $T_{\text{anneal,SBD}} = 255 \text{ K}$ ist eine drastische Verringerung der Dichte an eingebauten Co-Substraten zu erkennen.

Erst nach der Erhöhung der Annealtemperatur auf $T_{\text{anneal,SBD}} = 255 \text{ K}$ ist eine Änderung feststellbar. Die Dichte der Streupattern und damit der eingebauten Substrat-Atomen hat stark abgenommen. Auf der Oberfläche befinden sich nun einzelne Inseln. Das deutet darauf hin, dass das

Co bei der Temperaturerhöhung seinen Gitterplatz verlassen hat, an die Oberfläche segregiert ist und sich in Clustern gesammelt hat. Auch bei Abkühlen der Probe (alle STM-Messungen wurden bei $T = 5\text{ K}$ durchgeführt) bleiben die Cluster an der Oberfläche stabil. Eine weitere Diffusion in den Bi-Film wird an dieser Stelle aus zwei Gründen ausgeschlossen: Zum einen sind zu keinem Zeitpunkt der gesamten Messreihe unterschiedliche Streupattern und damit SBDs in unterschiedlicher Einbautiefe beobachtet worden. Zum anderen deuten die Ergebnisse in Abb. 7.25 ebenfalls darauf hin, dass sich die Co-Subsorbat-Atome aus dem Film heraus an die Oberfläche bewegen. Dieser Prozess ist thermisch aktiviert. Bei $T_{\text{anneal,SBD}} = 230\text{ K}$ sind noch alle Subsorbat-Atome an ihrem Platz und bereits bei einer Temperaturerhöhung von 25 K sind die meisten Co-Atome zu Clustern zusammen gelaufen.

Nachdem als Grenztemperatur für die Stabilität der eingebauten Subsorbat-Atomen $T = 255\text{ K}$ identifiziert wurde, wurde der in Abb. 7.22 gezeigte Bi-Film bei $T_{\text{anneal,SBD}} = 280\text{ K}$ ausgeheilt, um die festgelegte Grenztemperatur von $T = 255 \pm 25\text{ K}$ auch nach oben in ihrer Grenze zu bestätigen. Die STM-Messung nach dem Annealingschritt ist in Abb. 7.25 dargestellt. Panel a) zeigt die Oberfläche als constant-current-Messung für $U_{\text{Bias}} = 50\text{ mV}$. Auf der Oberfläche sind viele kleine Inseln zu erkennen, die aus dem aus der ersten BL komplett ausgetretenen Co bestehen. Zur besseren Erkennbarkeit stellt b) diese Messung noch einmal differenziert und kontrast-überhört dar. Hier ist nun gut zu erkennen, dass die einzelnen Inseln zwar Defekte darstellen, an denen freie Ladungsträger in der Oberfläche gestreut werden. Es ist aber an keiner Stelle das charakteristische Streupattern eines Subsorbat-Atoms erkennbar. Alle zuvor eingebauten Co-Atome sind aus der Oberfläche ausgetreten und haben kleine Cluster geformt. Die Grenztemperatur kann folglich festgelegt werden zu: $T_{\text{SBD,max}} = 255 \pm 25\text{ K}$. Die Bildung von Clustern an der Oberfläche ist thermisch aktiviert und muss energetisch also günstiger sein, als einzelne Subsorbat-Plätze zu besetzen.

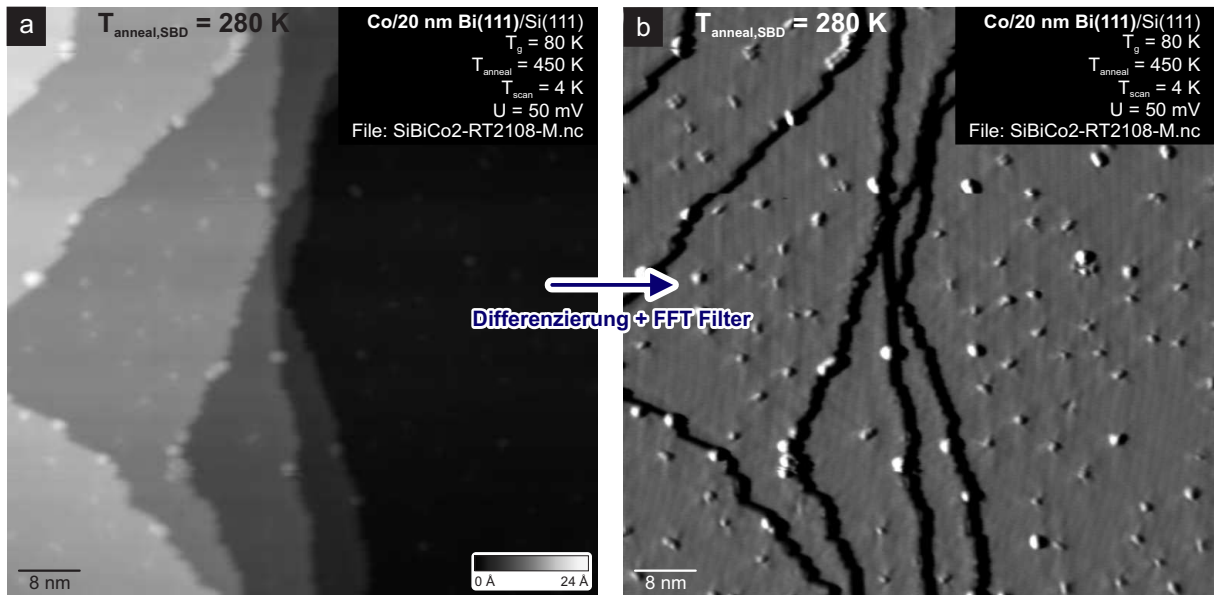


Abbildung 7.25: a) STM-Messung des mit Co-Subsorbaten versehenen Films aus Abb. 7.22 nach Annealen bei $T_{\text{anneal,SBD}} = 280\text{ K}$ bei $U_{\text{Bias}} = 50\text{ mV}$. Zur besseren Sichtbarkeit ist diese Messung in b) nochmals differenziert und FFT gefiltert dargestellt. Es ist kein eingebautes Co-Atom mehr zu erkennen. Alle Subsorbate sind in kleinen Inseln an der Oberfläche zusammen gelaufen.

7.2.6 Ergebnisse der anderen 3d-Übergangsmetalle

Neben dem barrierefreien Einbau von Co-Subsorbat-Atomen konnten experimentell noch Fe, Ni und Cu als mögliche Subsorbat-Atome bestätigt werden. Die STM-Messungen zum barrierefreien

Einbau von Fe wurden ebenfalls an einem 20 nm dicken Bi(111)-Film durchgeführt. Im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Ergebnissen ist dieser Film jedoch auf Si(001)-Substrat erzeugt worden. Abbildung 7.26a) zeigt eine STM-Messung der erzielten Ausgangsfläche bei $U_{\text{Bias}} = 150 \text{ mV}$. Die so erzeugten Ausgangsflächen zeigen im Vergleich zum Wachstum von Bi auf Si(111)-Substrat eine deutlich erhöhte Oberflächenrauigkeit. Es sind bis zu sechs Lagen an Bi sichtbar. Die typischen Ausdehnungen des anisotropen Streupatterns betragen wie für Co mit höheren Ordnungen etwa 10 nm. Durch die starke Rauigkeit der Oberfläche können somit einzelne Streupattern nur schwer isoliert in ihrer gesamten Ausdehnung untersucht werden. In Panel b) ist eine constant-current STM-Messung eines einzelnen dreizähligen Streupatterns eines eingebauten Fe-Subsorbat-Atoms bei $T = 5 \text{ K}$ zu sehen.

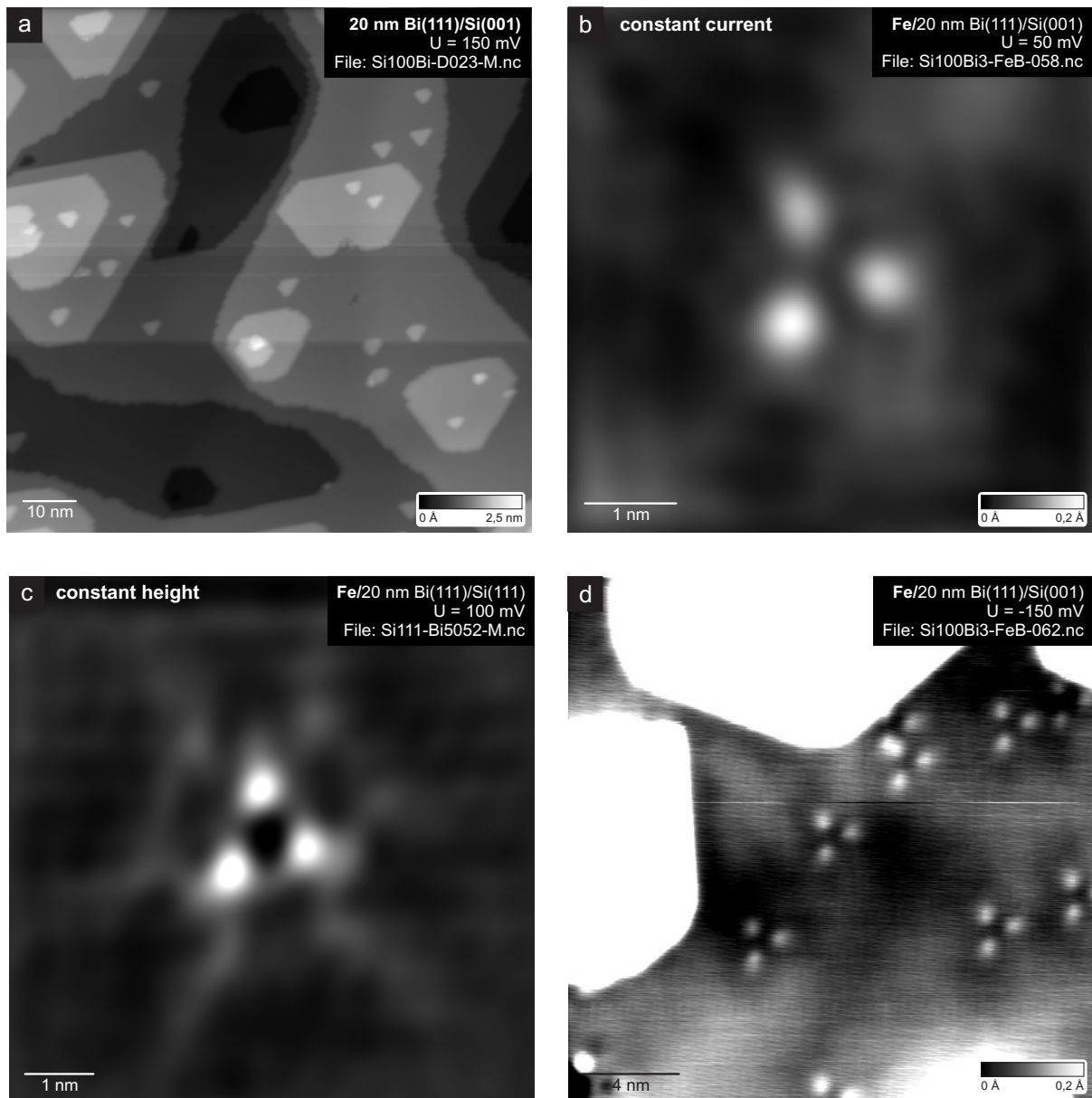


Abbildung 7.26: a) Für die Untersuchung an Fe teils verwendete Si(001) Ausgangsfläche. Im Vergleich mit z. B. Abb. 5.8b) fällt die hohe Rauigkeit auf. b) STM-Messung eines eingebauten Fe-Subsorbat-Atoms im constant-current-Modus. Die Tunnelspannung beträgt $U_{\text{Bias}} = -50 \text{ mV}$. c) STM-Messung im constant-height-Modus bei $U_{\text{Bias}} = 100 \text{ mV}$. d) Übersicht mehrerer eingebauter Fe-Subsorbat-Atome nach Kontrastüberhöhung bei $U_{\text{Bias}} = -150 \text{ mV}$.

Eine etwas bessere laterale Auflösung bietet Abb. 7.26c), wo ein entsprechendes Substrat-Atom in einer constant-height-Messung dargestellt ist. Die erkennbaren höheren Ordnungen des Patterns entsprechen den Strukturen, die bei Co beobachtet wurden. Daher ist generell von einem identischen Mechanismus auszugehen. Wie in d) zu sehen, sind auch hier alle Streupattern identisch in ihrer Orientierung, Größe und Symmetrie.

Abbildung 7.27 zeigt eine STM-Messung bei $U_{\text{Bias}} = 200 \text{ mV}$ nach der Deposition von Cu-Atomen auf einen Bi(111) Film bei $T = 5 \text{ K}$. Der verwendete Substratfilm wurde nach optimiertem Wachstumsrezept auf Si(111) gewachsen, was die im Vergleich zu Abb. 7.26 deutlich größere Terrassenbreite erklärt. Die laterale Auflösung der Messung lässt keine genaue Analyse der Streupattern zu, die wesentlichen Merkmale der identischen Orientierung und der besonderen Sichtbarkeit nahe der Fermienergie können jedoch bestätigt werden. Auf der Oberfläche sind zudem nicht identifizierte Adatome zu erkennen, die kein Streupattern aufweisen. Die Ursache dieser geringfügigen Verunreinigung kann durch experimentelle Umstände erklärt werden. Zur Deposition der Cu-Atome wurde, wie für alle anderen 3d-Übergangsmetalle, ein Draht des entsprechenden Materials durch direkten Stromdurchfluss erwärmt und so als Depositionsquelle genutzt. Cu hat jedoch im Vergleich zu Fe oder Co einen recht geringen Dampfdruck. Daher muss der Draht bis kurz vor den Schmelzpunkt erwärmt werden, um eine ausreichende Menge an Cu auf bzw. in der Oberfläche deponieren zu können. Ein langer Thermalisierungsprozess und ein Ausgasen des Filaments bei Depositionstemperatur, wie bei Fe oder Co, ist daher nicht möglich.

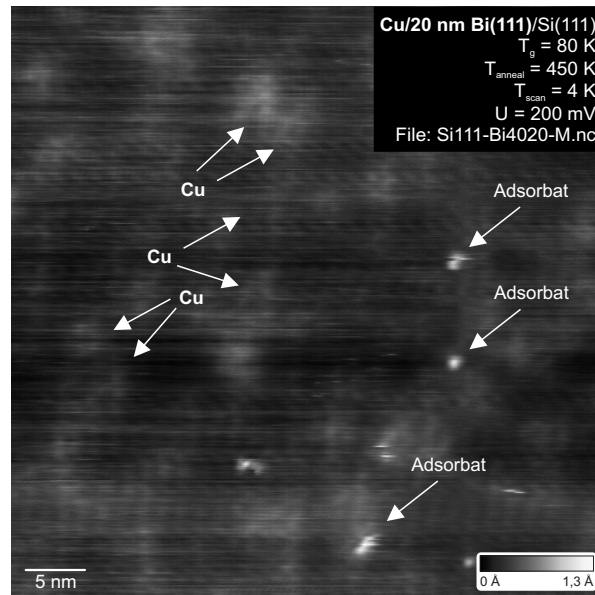


Abbildung 7.27: STM-Messung von einem 20 nm dicken Bi(111)-Film mit eingebauten Cu-Substrat-Atomen. Die verwendete Tunnelspannung war $U_{\text{Bias}} = 0,2 \text{ V}$. Es sind an der Oberfläche klar Adsorbat-Atome zu erkennen, wogegen die eingebauten Cu-Substrate schwach ein dreizähliges Streupattern aufweisen.

Aufgrund der ähnlichen elektronischen Struktur wurde weiterhin Ni als mögliches Substrat-Atom überprüft und bestätigt. Das nach einem Einbau in den 20 nm dicken Bi(111)-Film sichtbare Streupattern zeigt die erwartete Form und Größe. Abbildung 7.28 stellt das Streupattern und die auftretenden charakteristischen Periodizitäten dar. In Abb. 7.28a) ist eine STM-Messung des Streupatterns um ein eingebautes Ni Substrat-Atom bei $U_{\text{Bias}} = 10 \text{ mV}$ zu sehen. Die Intensität des Streupatterns scheint im Vergleich zu Co geringfügig schwächer zu sein. Eine Ursache kann die nahe Stufenkante sein. An ihr gestreute Ladungsträger modulieren die lokale Zustandsdichte zusätzlich und es kommt zu einer Überlagerung mit dem Streupattern. Daher sind besonders die in b) und

c) auftretenden Periodizitäten mit kleiner reziproker Wellenlänge - die Fernordnung - gestört. Zur Kalibration der Skala der FFT-Analyse des Streupattern wurde, wie bereits bekannt, der Reihenabstand des Bi(111)-Films verwendet. Die in Abb. 7.28d) dargestellten Linienprofile entlang der $M - \Gamma - M$ - bzw. der $K - \Gamma - K$ -Richtung zeigen bei vergleichbarer Energie zu großen Teilen Übereinstimmung mit der FFT-Analyse für eingebaute Co-Subsorbat-Atome. Auch hier wird die charakteristische Wellenlänge für die Modulation der ungestörten Bi(111)-Oberfläche mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{FFT, Terasse}} = 4,31 \text{ nm}$ gefunden. Die wenigen neuen auftretenden Periodizitäten sind von sehr geringer Intensität und können durch die Interferenz der Stufenkantenmodulation hervorgerufen sein. Die einzelnen Gitterparameter der unterschiedlichen untersuchten Subsorbat-Elemente werden zusammenfassend in Kap. 7.6 dargestellt und diskutiert.

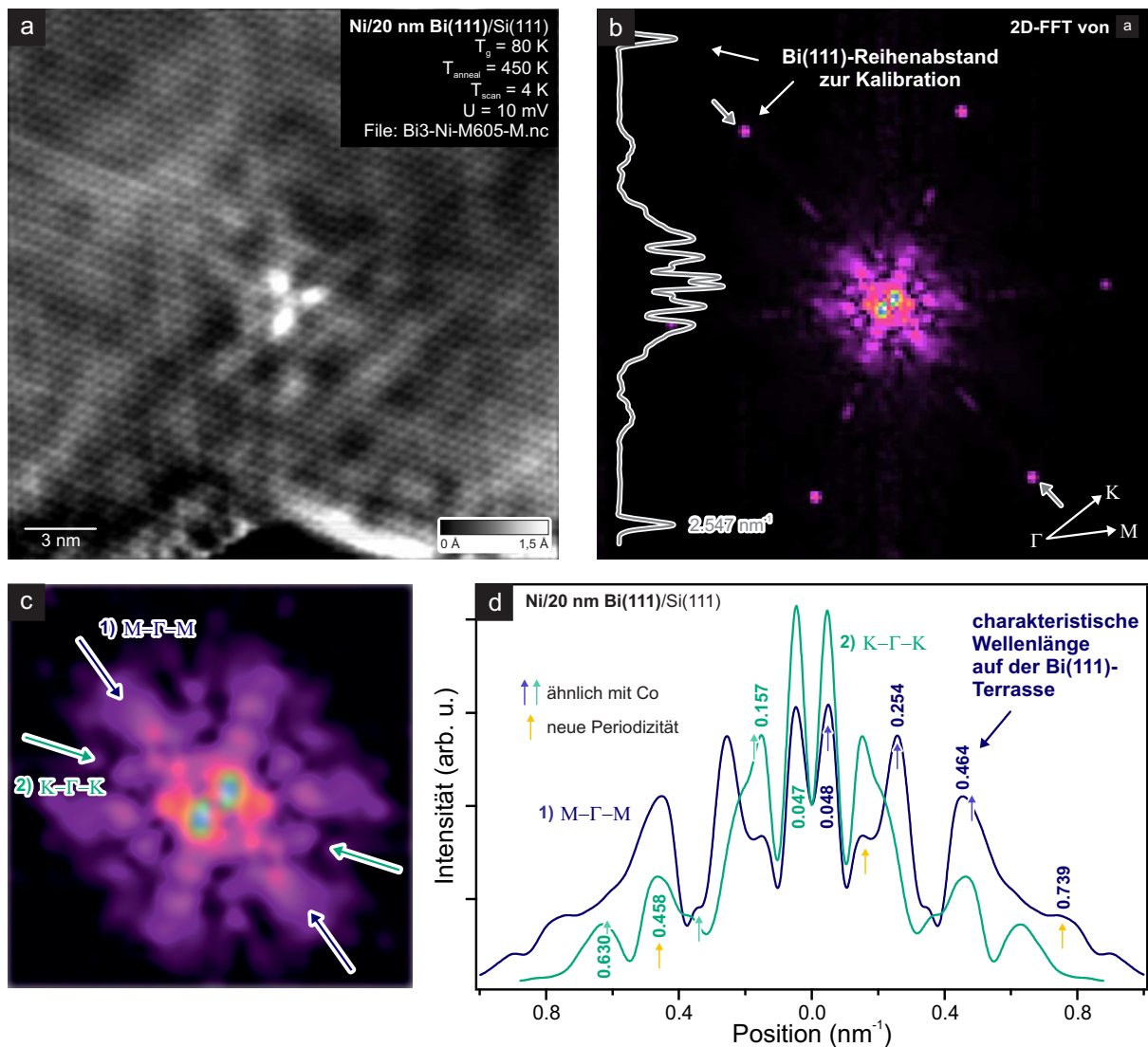


Abbildung 7.28: a) STM-Messung eines einzelnen Ni-Subsorbat-Atoms in einem 20 nm dicken Bi(111)-Films bei $U_{\text{Bias}} = 10 \text{ mV}$. Neben der sehr starken Modulation, die die gesamte Fläche überzieht, ist atomare Auflösung zu erkennen. b) 2D-FFT der in a) dargestellten Messung. In der FFT sind klar die Bi(111)-Hauptreflexe zu erkennen, die zur exakten Kalibration der reziproken Skala genutzt wurden. Das entsprechende Linienprofil ist links im Panel dargestellt. c) Vergrößerung des zentralen Bereichs aus b). d) Darstellung der beiden Linienprofile durch die eingezeichneten FFT-Hauptrichtungen 1) $M - \Gamma - M$ und 2) $K - \Gamma - K$. Die angegebenen Schwerpunktpositionen wurden durch Fitten von Gauß-Profilen ermittelt. Klar zu identifizieren: die charakteristische Wellenlänge von $\lambda_{\text{FFT, Terasse}} = 4,31 \text{ nm}$ der ungestörten Bi(111)-Oberfläche.

Repräsentativ für die Klasse der 3d-Übergangsmetalle wurde der barrierefreie Einbau des Elements Co ausführlich untersucht und diskutiert. Zusammenfassend lassen sich folgende Kernaussagen und Ergebnisse formulieren:

- Nach der Suborption bildet sich ein dreizähliges sternförmiges Streupattern aus und dient als eindeutiger Beleg für den Einbau in die Bi(111)-Oberfläche.
- Das Streupattern ist nur nahe der Fermienergie sichtbar. Bei typischen Tunnelspannungen von $U_{\text{Bias}} = 2 \text{ V}$ ist keine topografische Änderung der Oberfläche zu erkennen.
- Durch eine Messreihe eines einzelnen eingebauten Co-Subsorb-Atoms als Funktion der Tunnelspannung U_{Bias} konnten mittels einer FFT-Analyse die auftretenden charakteristischen Periodizitäten sowie deren Dispersion als Funktion der Energie identifiziert und dargestellt werden.
- Das charakteristische Streupattern kann durch die Verwendung eines Ansatzes von ebenen Wellen beschrieben werden. Besonders für die Beschreibung der Periodizitäten auf der ungestörten Bi(111)-Oberfläche ist eine Superposition mehrerer ebener Wellen nötig, wobei entsprechende Phasenverschiebungen berücksichtigt werden müssen. Die gute Beschreibbarkeit dient als weiteres Indiz für die rein elektronische Struktur des Streupatterns.
- Über die Analyse einer constant-height-STM-Messung wurde die Austrittsarbeit des Bi(111)-Films bestimmt. Die Änderung der lokalen Zustandsdichte beträgt etwa einen Faktor Drei. Mit Verweis auf Kap. 8 wird an dieser Stelle ein massiver Einfluss auf den elektronischen Transport vorausgesagt.
- Eine Messreihe bei sukzessiv steigender Bedeckung auf identischer Fläche zeigt die kontrollierbare Deposition der Subsorb-Atome.
- Aus der 2D-Paarkorrelation und einer Analyse der Schwerpunktpositionen der eingebauten Co-Subsorb-Atome wurde festgestellt, dass die Co-Atome vor dem Einbau eine endliche Beweglichkeit haben müssen. Die beobachtete *Mobilitätslänge* beträgt einige nm. Zudem ist eine abstoßende Wechselwirkung vorhanden, da keine Subsorb-Atome in einem Abstand zueinander unter etwa 2 nm zu finden sind.
- Experimentell und theoretisch wurde eine maximale Grenzbedeckung an eingebauten Subsorb-Atomen ermittelt. Die im Experiment beobachtete maximale Dichte beträgt etwa $0,5 \text{ nm}^{-2}$, was einer (3×3) -Überstruktur entspricht. Theoretisch ist die maximale Bedeckung durch den hexagonalen Einbauplatz gegeben und eine maximale Bedeckung von etwa $1,1 \text{ nm}^{-2}$ bzw. eine (2×2) -Überstruktur ist vorausgesagt [284]. Die Diskrepanz kann durch die endliche Mobilitätslänge im Experiment erklärt werden.
- Die Grenztemperatur, bei der bereits eingebaute SBDs den Subsorb-Zustand verlassen, wurde durch sukzessives Annealing zu $T_{\text{SBD,max}} = 255 \pm 25 \text{ K}$ festgelegt. Die Subsorb-Atome segregieren an die Oberfläche und bilden kleine Cluster.
- Neben Co wurden weiterhin Fe, Cu und Ni als Elemente identifiziert, die barrierefrei eingebaut werden.

7.3 Der Einbau von Gold und Silber

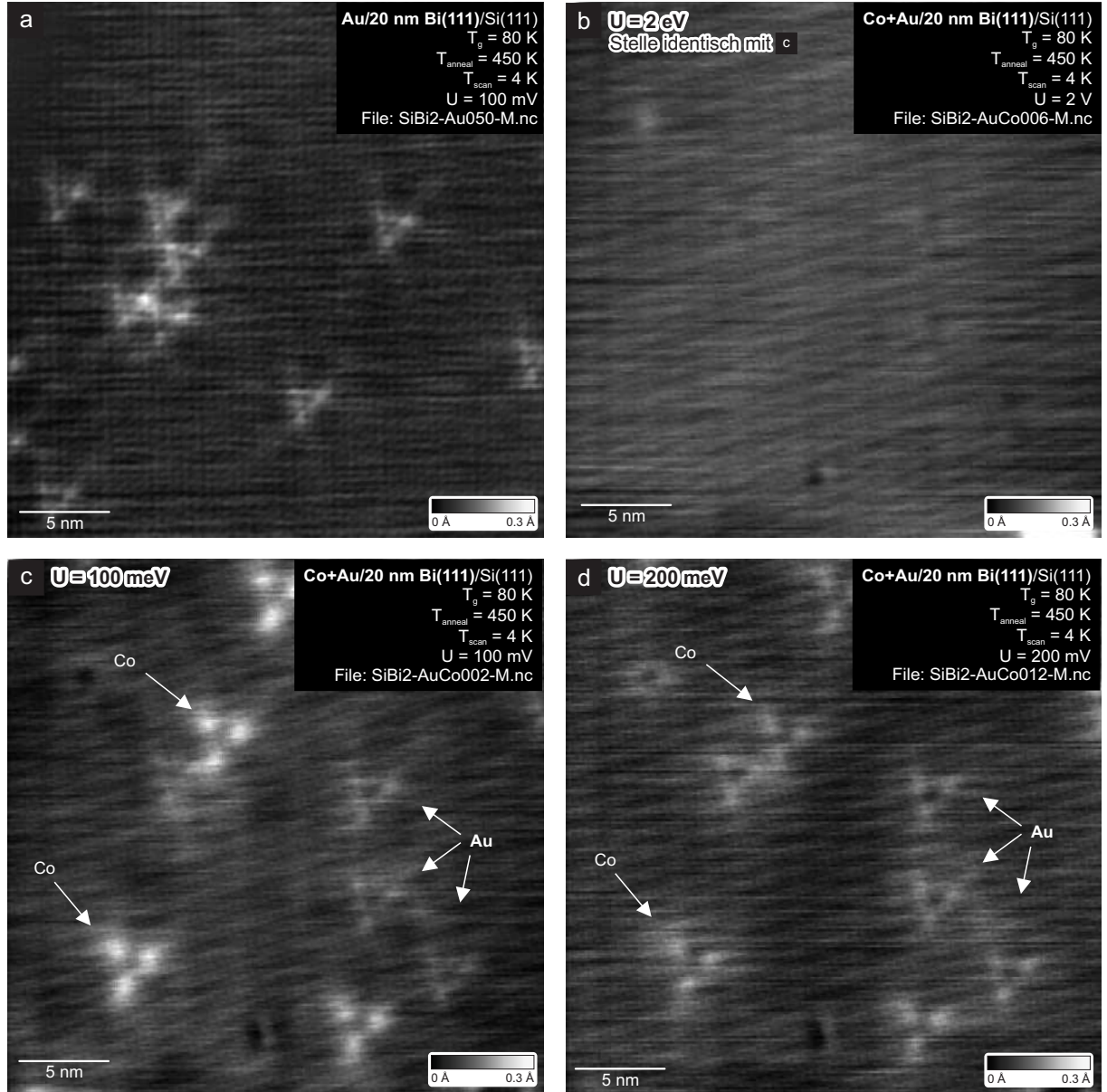


Abbildung 7.29: STM-Messungen an in die Bi(111)-Oberfläche eingebauten Gold Substrat-Atomen im constant-current-Modus. a) Einzelne eingebaute Au-Substrat-Atome bei $U_{\text{Bias}} = 100$ mV. Ein dreizähliges Streupattern ist zu sehen. b) Co- und Au-Substrat-Atome wurden in die Bi(111)-Oberfläche eingebracht. Bei $U_{\text{Bias}} = 2$ V ist, wie für Co bekannt, kein Hinweis in der Topografie auf die vorhandenen Substrat-Atome zu sehen. c) Bei einer Reduzierung der Tunnelspannung zu $U_{\text{Bias}} = 100$ mV werden Streupattern der Co- und Au-Substrat-Atomen sichtbar. Unter Verdopplung der Tunnelspannung ist in d) zu sehen, dass sich die Dispersion beider Elemente unterschiedlich verhält.

Der Effekt des barrierefreien Einbaus von Übergangsmetallen in Systeme mit spin-aufgespaltenen Oberflächenzuständen beschränkt sich nicht auf die 3d-Übergangsmetalle. Auch 4d- und 5d- Elemente können in die Bi-Oberfläche eingebaut werden. Diese experimentellen Ergebnisse werden durch die in Kap. 7.5 vorgestellten DFT-Simulationen von NORA VOLLMERS, UWE GERSTMANN aus der AG von PROF. WOLF-GERO SCHMIDT vorhergesagt. Der Einbau von 4d- und 5d-Übergangsmetallen

ist dabei nicht barrierefrei. Wie in Tab. 7.1 zu sehen, ist für Au eine Barriere von $\Delta E = 0,17 \text{ eV}$ und Ag eine Barriere von $\Delta E = 0,1 \text{ eV}$ vorhanden. Dennoch können beide Barrieren selbst bei $T = 4 \text{ K}$ überwunden werden und die Elemente werden eingebaut. Die im Folgenden dargestellten STM-Messungen sind zum Ende der letzten vor Abgabe dieser Arbeit möglichen Messzeit entstanden und dienen als Ausblick auf weiterführende Messungen.

Abbildung 7.29 zeigt STM-Messungen von in einen 20 nm dicken Bi(111)-Film eingebauten Au- und Co-Atomen. Panel a) und b) stellen den einfachsten experimentellen Ausgangsbefund da. Während bei typischen Tunnelspannungen von $U_{\text{Bias}} = 2 \text{ V}$ kein Hinweis auf die eingebauten Au-Atome zu sehen ist, zeigt die Messung bei $U_{\text{Bias}} = 0,1 \text{ V}$ eindeutig eine Vielzahl von dreizähligen Streupattern. Die Au-Subsorbat-Atome werden in den Bi(111)-Film eingebaut, ohne dessen Topografie zu stören.

Das Streupattern von Au ist zwar ebenfalls dreizählig und in der Fernordnung mit dem Pattern zu vergleichen, das Co hervorruft, jedoch zeigt die Nahordnung ein etwas anderes Bild. Abbildung 7.29c) und d) zeigen eingebaute Au- und Co-Subsorbat-Atome zum direkten Vergleich nebeneinander. Weiterhin scheinen beide eine andere Dispersion hervorzurufen, da die Intensität des Co-Streupatterns von $0,1 \text{ eV}$ zu $0,2 \text{ eV}$ abnimmt, wogegen die Intensität des Au-Streupatterns identisch zu bleiben scheint.

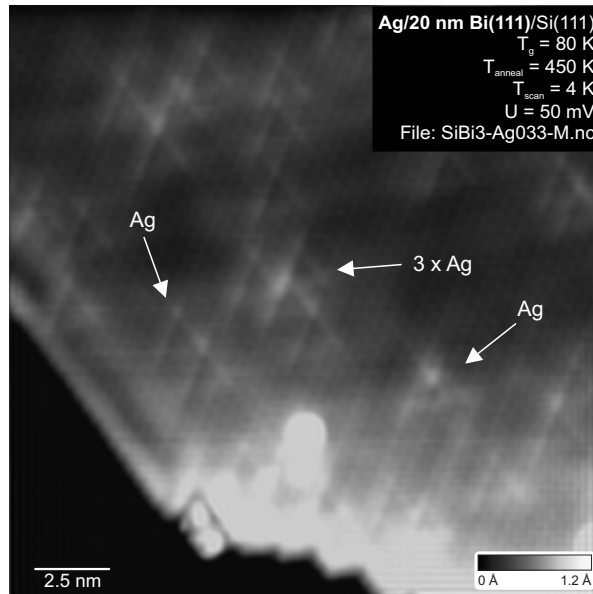


Abbildung 7.30: STM-Messung einer Bi(111)-Oberfläche mit eingebauten Ag-Subsorbat-Atomen. Das sichtbare Streupattern zeigt ebenfalls eine dreizählige Symmetrie. Es ist jedoch, wie auch für den Fall der Au-Subsorbat-Atome, zu den Co-Subsorbat-Atomen unterschiedlich. Die verwendete Tunnelspannung liegt bei $U_{\text{Bias}} = 50 \text{ mV}$.

Abbildung 7.30 zeigt eine STM-Messung von in einen 20 nm dicken Bi(111)-Film eingebauten Ag-Subsorbat-Atomen. Die Tunnelspannung beträgt $U_{\text{Bias}} = 50 \text{ mV}$. Wie Au als 5d-Übergangsmetall, zeigt auch Ag als 4d-Übergangsmetall ein anderes Streupattern, als das der barrierefrei eingebauten 3d-Übergangsmetalle. Höhere Ordnungen sind nicht sichtbar. Dennoch kann durch die dreizählige Symmetrie des Patterns und die besonders gute Sichtbarkeit nahe der Fermienergie ein Einbau bestätigt werden.

Sowohl Au als auch Ag werden in den Bi(111)-Film bei $T = 4\text{ K}$ eingebaut. Die auftretenden Streupattern unterscheiden sich in ihrer Form zwar von den Pattern, die für die 3d-Übergangsmetalle beobachtet werden, die qualitativen Effekte sind jedoch identisch. Es sind keine topografischen Änderungen der Oberfläche feststellbar. Erst bei geringen Tunnelspannungen nahe der Fermienergie sind die Streupattern sichtbar. Alle erkennbaren Streupattern haben eine dreizählige Symmetrie und sind identisch orientiert. Auffällig ist, dass die Dispersion des Patterns im direkten Vergleich mit Co-Substraten anders ist. Die Ursache liegt in einer anderen elektronischen Konfiguration und damit einem anderen Streuverhalten begründet.

7.4 Sonstige getestete Materialsysteme

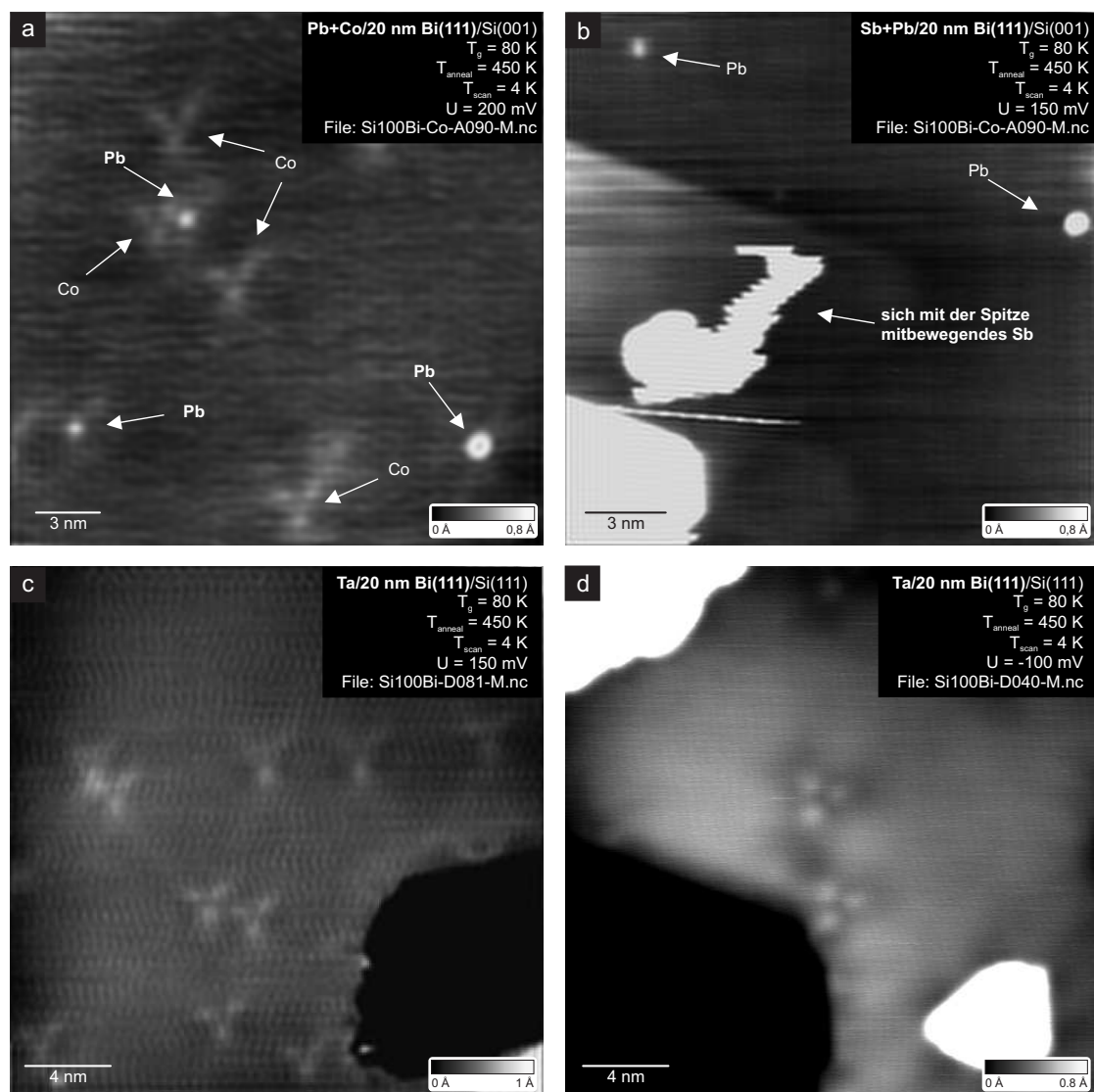


Abbildung 7.31: STM-Messungen der untersuchten Materialsysteme. a) STM-Messung einer mit Pb-Adsorbat- und Co-Substrat-Atomen versehenen Bi(111)-Schicht bei $U_{\text{Bias}} = 200\text{ mV}$. Die eingebauten Co-Substrate sind nur durch das Streupattern identifizierbar, wogegen die Pb-Adatome bei jeder Tunnelspannung sichtbar sind und sich auf der Oberfläche befinden. b) STM-Messung von Sb- und Pb-Adsorbatatomen auf einem 20 nm dicken Bi(111)-Film. Sb wird trotz des geringen Tunnelstroms mit der Spitze mitbewegt und wird nicht eingebaut. c) und d) Ta wird eingebaut und zeigt ein dreizähliges Streupattern.

Zur Abgrenzung der eingebauten Materialsysteme wurden weitere Materialien untersucht. Der Präparationsvorgang war dabei identisch zum zuvor beschriebenen Einbau von Co. Als virtuelles Substrat wurde eine 20 nm dicke Bi(111)-Templateschicht verwendet. Anschließend wurde bei $T = 5\text{ K}$ das Material auf die Probe aufgebracht, ohne diese aus dem STM zu entfernen.

Als erstes Element wurde Bi selbst getestet. In Kap. 6.3 sind die Ergebnisse bereits dargestellt. Bi verbleibt in Form von einzelnen Adatomen bzw. kleinen Inseln auf der Oberfläche des Films. Zwar sind qualitativ vergleichbare Streupattern um diese Adatome herum zu sehen, aber deren Intensität ist deutlich geringer. Die Bi-Adatome sind außerdem ganz klar auch bei höheren Tunnelspannungen zu sehen, was bedeutet, dass sie topografisch auf der Oberfläche vorhanden sind.

Abbildung 7.31 zeigt eine Übersicht der weiteren untersuchten Materialsysteme. In Panel a) sind auf die Oberfläche aufgebrachte Pb-Adatome zu sehen. Zum Vergleich wurden in diesen Film zusätzlich Co-Subsorbate eingebracht. Die Pb-Adatome bleiben bei beliebigen Tunnelspannungen sichtbar, wogegen die Co-Subsorbate - wie zu erwarten - nur durch das auftretende Streupattern bei geringen Tunnelspannungen identifizierbar sind. Die Pb-Atome werden nicht in den Bi-Film eingebaut. Ebenfalls wurde Sb als Material identifiziert, das nicht eingebaut wird. Abbildung 7.31b) zeigt eine entsprechende STM-Messung. Auf der Oberfläche sind Pb-Adatome zu erkennen. Das deponierte, sich auf der Oberfläche befindliche Sb kann nur in Form von *'verschmierten'* Flecken identifiziert werden. Durch die geringe Wechselwirkung mit dem Substrat wird das Sb auch bei geringsten Tunnelströmen unterhalb 0,5 pA und kleinsten Tunnelspannungen von der Spitze bewegt. Dadurch kommt es zu einem Verschieben und Clustern der Sb-Adatome während des Tunnelvorgangs. Sb wird daher bei $T = 5\text{ K}$ eindeutig nicht in die Bi(111)-Oberfläche eingebaut.

In Panel c) und d) sind in die Oberfläche eingebaute Ta-Subsorbit-Atome zu sehen. Die STM-Messungen zeigen, dass Ta in den 20 nm dicken Bi(111)-Film eingebaut wird. Als Ursache für den Einbau kann experimentell folglich nicht die Größe der Störatome (der kovalente Radius) betrachtet werden. Auch das magnetische Moment kann keine entscheidene Rolle spielen, da Au und Ag ebenfalls eingebaut werden.

7.5 DFT-Simulationen

Um die experimentelle Beobachtung des barrierefreien Einbaus genauer zu verstehen, wurden von NORA VOLLMERS und UWE GERSTMANN aus der AG von PROF. WOLF GERO SCHMIDT Dichtefunktional Theorie- (engl.: density functional theory, DFT) Rechnungen durchgeführt. Die Zusammenfassung der Ergebnisse orientiert sich an der gemeinsamen Publikation [274].

Es wurde das Open Source QUANTUM ESPRESSO Paket [285] mit einem PBE-Funktional [286, 287] zur Beschreibung der Elektronenaustauschwechselwirkung verwendet. Das PBE-Funktional betrachtet neben der lokalen Elektronen- bzw. Spindichte auch die zugehörigen Gradienten. Kann für die strukturelle Beschreibung des Testsystems noch die skalar-relativistische Näherung der Vernachlässigung⁵ der Spin-Bahn-Kopplung angewendet werden, so muss für die Beschreibung der elektronischen Bandstruktur voll-relativistisch gerechnet werden [163, 284]. Folglich wurden für alle berechneten spektroskopischen Größen wie Ladung, Magnetisierung und eben der Bandstruktur relativistische Rechnungen unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung durchgeführt [288, 289]. Zur korrekten Beschreibung der Bandstruktur hat sich gezeigt, dass es nötig ist, Schichtdicken bis zu 22 Lagen zu simulieren [290]. Auf die Kräfte wirkt sich die Spin-Bahn-Kopplung jedoch nur minimal aus [284]. Um den strukturellen Effekt des barrierefreien Einbaus numerisch korrekt beschreiben zu können, reichen daher sechs BL aus [284]. Die simulierte, sechs BL tiefe, Bi-Superzelle hat eine

⁵Die als Näherung beschriebene Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung geschieht durch eine Mittlung der Dirac-Gleichung über die möglichen Quantenzahlen für den Bahndrehimpuls.

(4 × 4)-Symmetrie. Die untersten Bi-Atome sind fixiert und stellen die Volumenstruktur dar. Alle anderen Atome können sich frei bewegen.

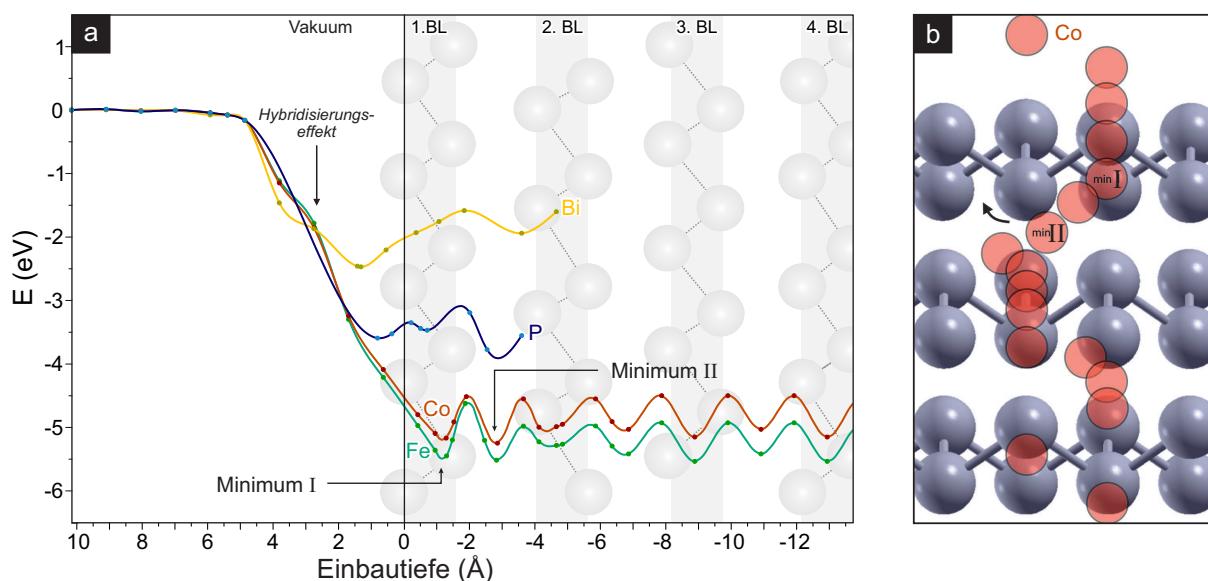


Abbildung 7.32: a) Berechnete Gesamtenergie verschiedener Adsorbatatome (Co, Fe, P, Bi) als Funktion der Einbautiefe. Während P und Bi auf der Oberfläche adsorbieren, zeigt sich für Co und Fe, dass das erste Minimum in der Energiekurve innerhalb der ersten Bi(111)-BL liegt und barrierefrei erreicht werden kann. b) Berechneter Einbaupfad eines 3d-Übergangsmetalls in die Bi(111)-Oberfläche am Beispiel von Co.

Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen bestätigen die experimentellen Ergebnisse und belegen, dass 3d-Übergangsmetalle wie Fe, Co oder Ni in die erste Bi-Bilage eindringen und dort binden. Dieser Einbau erfolgt tatsächlich barrierefrei, da das Energieminimum ohne Barriere innerhalb der ersten BL liegt.

Abbildung 7.32a) zeigt die absolute Energie eines Adatoms in verschiedenen Abständen zur bzw. in einer Bi(111)-Oberfläche. Wie in Kap. 6.3 bereits beschrieben, ist hier zu sehen, dass Bi beispielsweise ein Minimum vor der ersten BL hat. Einzelne Bi-Adatome adsorbieren folglich auf der Bi(111)-Oberfläche. Für Co und Fe zeigt sich jedoch, dass das erste Minimum der absoluten Energiekurve bereits innerhalb der ersten Bi-BL liegt. Diese 3d-Übergangsmetalle werden folglich barrierefrei in der Bi(111)-Oberfläche innerhalb der ersten BL gebunden. Dabei spielt es keine Rolle, aus welcher Richtung die Fremdatome auf die Oberfläche treffen.

Der beim Einbau durchlaufende Pfad des Subsorbat-Atoms ist in Abb. 7.32b) dargestellt. Er wurde berechnet, indem die z-Koordinate des Subsorbats festgehalten und anschließend durch laterale Bewegung des Subsorbats die energetisch günstigste Position gesucht wurde, wobei alle anderen Atome frei relaxieren können. Für alle Elemente die barrierefrei eingebaut werden, zeigt sich, dass Minimum I das energetisch günstigere ist. Die Barriere von Minimum I zu II beträgt etwa 0,8 eV und kann hier nicht überwunden werden. Laterale Bewegungen sind aufgrund einer Barriere von etwa 0,5 eV ebenfalls nicht möglich. Alle eingebauten Subsorbat-Atome werden in Minimum I gebunden. Die bei der Bindung gewonnene Energie wird während der Ad- und anschließenden Suborption dissipiert. Abbildung 7.33 stellt die beiden Minima I und II beispielhaft für ein eingebautes Co-Subsorbat-Atom gegenüber. Dieses ist in Rot gekennzeichnet. a) und b) bzw. e) und f) zeigen die Auf- bzw. Seitenansicht für Minimum I bzw. II. Minimum I befindet sich innerhalb der ersten Bi-BL, wogegen Minimum II zwischen den ersten beiden BL liegt. Dass die energetische Barriere zwischen Minimum I und II nicht überwunden wird, zeigt sich auch durch den Vergleich der gemessenen mit den simulierten STM-Bildern in c) und g). Kann die Symmetrie des gemessenen STM-Bildes

für Minimum I noch hervorragend beschrieben werden, gelingt dies für Minimum II nicht. Durch den asymmetrischen Einbauplatz ist auch der Einfluss auf die lokale Zustandsdichte asymmetrisch, was zu einem nicht symmetrischen STM-Bild führen würde. Eine solche Asymmetrie ist jedoch im Experiment an keiner Stelle zu beobachten. Neben den STM-Bildern lässt sich weiterhin auch die Magnetisierung des eingebauten Substrat-Atoms bestimmen. Es ist für beide Minima ein ferromagnetisches Verhalten mit einer Magnetisierung von $1,18 \mu_B$ (Minimum I) bzw. $1,21 \mu_B$ (Minimum II) berechnet worden.

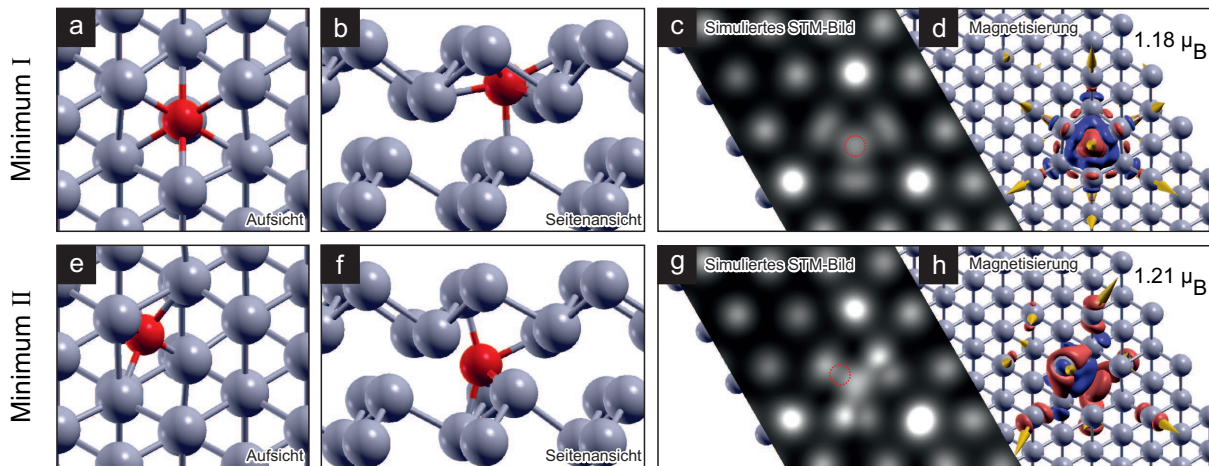


Abbildung 7.33: Ergebnisse der DFT-Rechnungen für Co. a)-d) Minimum I: Das Minimum I ist hoch symmetrisch und durch eine zusätzliche Bindung zur zweiten BL siebenfach koordiniert. Das für $U_{\text{Bias}} = 10 \text{ mV}$ simulierte STM-Bild zeigt eine dreifache Symmetrie und es folgt eine Magnetisierung von $1,18 \mu_B$. Das eingebaute Co-Substrat-Atom ist in rot gekennzeichnet. e)-h) Minimum II: Das fünffach koordinierte Minimum II liegt asymmetrisch zwischen den ersten beiden BL. Die Asymmetrie ist im simulierten STM-Bild zu sehen. Die Magnetisierung beträgt $1,21 \mu_B$. Die gelben Pfeile in d) und h) zeigen die nicht-kollineare Ausrichtung der Spin-Momente in der Nähe des Einbauplatzes. Abbildung angelehnt an eigene Publikation [274].

Der Grund für den barrierefreien Einbau ist in der elektronischen Umkonfiguration der 3d-Übergangsmetalle zu sehen [284]. Etwa 3 \AA oberhalb der Oberfläche ist in Abb. 7.32a) eine leichte Schulter in der Enegriekurzve zu erkennen. An dieser Stelle wechselwirken die 3d-Übergangsmetalle mit dem Bi-Substrat. Es kommt zu der elektronischen Umkonfiguration, wobei Ladung aus den 4s-Orbitalen in die 3d-Orbitale gehoben wird [284]. Im Falle von Co werden aus den 4s-Zuständen 0,64 und 0,47 Elektronen in die d-Orbitale gehoben [274]. Diese Umkonfiguration ist für 3d-Übergangsmetalle als Fremdatome in Halbleitern bekannt [291, 292] und führt zur Ausbildung stark gerichteter σ -Bindungen mit den benachbarten Bindungspartnern [293].

Der genaue Subscriptions-Prozess ist aus zwei Prozessen zusammengesetzt [284]: Erst kommt es zur Adsorption und dann durch einen Hybridisierungseffekt zum weiteren Einbau am unteren Ende der ersten BL (Minimum I). Bei der zuerst auftretenden Adsorption bindet sich das Substrat-Atom an die drei nächsten Nachbarn der Bi(111)-Oberfläche (auf einem H3-Platz). Instantan werden Elektronen der bereits vor der Oberfläche hybridisierten 3d-Orbitale polarisiert und das Substrat-Atom fällt barrierefrei an den finalen Einbauplatz, Minimum I. Dabei wird das Bi-Gitter selbst erstaunlicherweise nur sehr gering beeinflusst. Die Bindungslängen in nächster Nähe des Substrats ändern sich nur zwischen 2 % und 6 % - sie werden dabei im Falle der 3d-Übergangsmetalle verringert.

5d- und 6d-Übergangsmetalle haben ebenfalls teils gefüllte d-Orbitale, sodass der Hybridisierungseffekt der s-Orbitale ebenfalls stattfinden kann. Allerdings ist die Bindungslänge größer, sodass der Einbau zwar noch stattfindet, aber nicht mehr barrierefrei ist. Die dabei vorhandenen Energien sind

in der Größenordnung 0,1 eV und in Tab. 7.1 dargestellt. Zum Vergleich sind Bi und Pb mit angegeben, die nicht eingebaut werden. Die maximale Barrierenhöhe bei der der Einbau noch stattfindet, muss zwischen Pb und Au liegen und wird mit $\Delta E \approx 0,2 \text{ eV}$ abgeschätzt. Hierbei spielt die Größe des Elements eine untergeordnete Rolle. Auch vergleichsweise kleine Atome wie Phosphor (P) oder Wasserstoff (H) werden nicht eingebaut.

Element	Co, Fe, Cu, Ni, ...	(Zn)	Pd	Ag	Pt	Ta	Au	(Bi)	(Pb)
$\Delta E(\text{eV})$	0,00	(0,27)	0,05	0,10	0,15	0,10	0,17	(0,89)	(0,24)

Tabelle 7.1: Energiebarrieren für den Einbau in die Bi(111)-Oberfläche. Werden fast alle 3d-Übergangsmetalle barrierefrei eingebaut, so zeigt Zink einzig eine Barriere über 0,2 eV und wird nicht eingebaut. 4d- und 5d-Übergangsmetalle werden zwar eingebaut, dies geschieht jedoch nicht barrierefrei. Eingeklammerte Elemente werden nicht eingebaut. Werte übernommen aus eigener Publikation [274].

Durch die Berechnung der Magnetisierung zeigt sich weiterhin ein Hinweis auf die beschriebene Grenzbedeckung. Ohne Magnetisierung ist ein direkter Nachbar (entspricht einer (1×1) -Überstruktur) 0,3 eV günstiger als der übernächste Nachbar (entspricht einer (2×2) -Überstruktur) [284]. Unter Berücksichtigung der Magnetisierung gewinnt aber jeder zweite mögliche Nachbar mehr als 0,3 eV, sodass es günstiger ist, nur jeden 4. Platz zu besetzen und sich die in Abb. 7.23 dargestellte (2×2) -Überstruktur ergibt [284].

7.6 Zusammenfassung und Erklärung

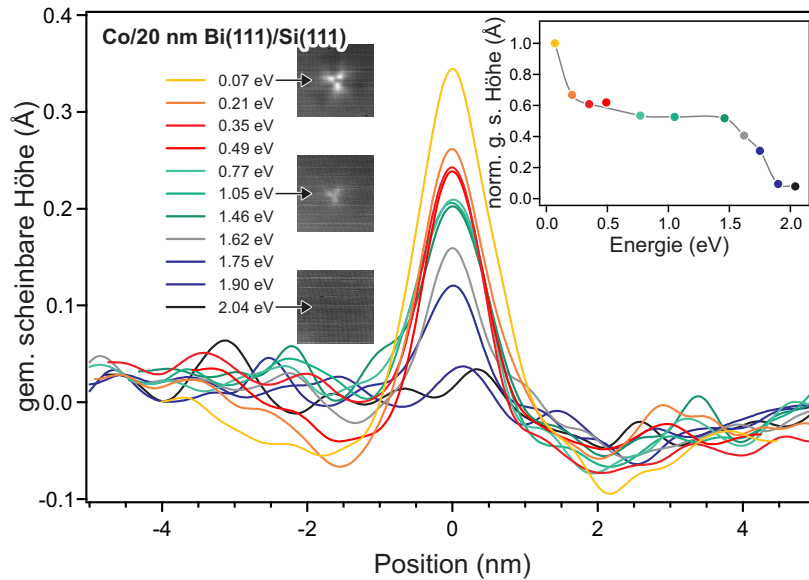


Abbildung 7.34: Geglättete Linienprofile durch das Streupattern eines Co-Subsorbat-Atoms für verschiedene Tunnelspannungen zwischen $U_{\text{Bias}} = 0,07 \text{ V}$ und $U_{\text{Bias}} = 2,04 \text{ V}$. Inset: Normierte Maximalintensität als Funktion der Energie.

Der barrierefreie Einbau manifestiert sich experimentell in STM-Messungen dadurch, dass bei typischen Tunnelspannungen von $U_{\text{Bias}} \approx 2 \text{ V}$ keine topografischen Hinweise auf einen Defekt, oder ein eingebautes Atom sichtbar sind. Erst bei sehr geringen Tunnelspannungen nahe der Fermienergie ist eindeutig ein ausgeprägtes Streupattern sichtbar. Abbildung 7.34 zeigt die Intensität des

Streupatterns eines eingebauten Co-Subsorbat-Atoms für verschiedene Tunnelspannungen zwischen $U_{\text{Bias}} = 0,07 \text{ V}$ und $U_{\text{Bias}} = 2,04 \text{ V}$. Dabei ist die Intensität des Patterns bereits innerhalb der ersten 30 mV um mehr als 30% gesunken. Ab etwa $U_{\text{Bias}} = 1,80 \text{ V}$ ist kein Hinweis auf das Streupattern mehr erkennbar.

In der Literatur sind an einigen Stellen Streupattern zu erkennen, die eine vergleichbare Form aufweisen. Viele davon sind jedoch unidentifizierte Defekte oder Fehlstellen [117, 176, 253–256], oder betreffen die magnetische Dotierung von Oberflächen topologischer Isolatoren wie Fe in Bi_2Se_3 [256–258]. Diese sind jedoch teils thermisch aktiviert und nicht mit dem barrierefreien Einbau zu verwechseln. Obgleich es sich in der Literatur explizit um magnetische Verunreinigungen handelt, spielt das magnetische Moment selbst für den barrierefreien Einbau keine Rolle. So belegen die DFT-Rechnungen in Tab. 7.2, dass auch Elemente barrierefrei eingebaut werden, die kein magnetisches Moment hinterlassen. Dennoch ist die Bindungsenergie bei Elementen mit größerem magnetischem Moment vergleichsweise höher.

Element	Experimentelles Ergebnis	Minimum auf der OF		Minimum in der ersten BL		
		Position (\AA)	$E(\text{eV})$	Position (\AA)	$E(\text{eV})$	μ_B
Sc	-	0,48	-3,53	-1,33	-4,24	0,000
Ti	-	-	-	-1,37	-5,34	2,014
V	-	-	-	-1,34	-5,92	3,944
Cr	-	-	-	-1,38	-6,10	4,890
Mn	-	-	-	-1,34	-5,81	4,231
Fe	eingebaut	-	-	-1,42	-5,48	2,709
Co	eingebaut	-	-	-1,35	-5,20	1,064
Ni	eingebaut	-	-	-1,34	-4,80	0,000
Cu	eingebaut	-	-	-1,34	-4,01	0,000
Zn	-	1,17	-0,49	-1,53	-0,26	0,000
Ga	-	0,78	-2,10	-1,49	-1,51	0,000
Pd	-	1,34	-2,81	-1,25	-3,80	-
Ta	eingebaut	0,7	-0,50	-	0,68	-
Ag	eingebaut	1,47	-1,71	-1,29	-1,91	-
Pt	-	1,31	-0,46	-1,20	-1,54	-
Au	eingebaut	1,41	-2,13	-1,24	-2,34	-
Pb	nicht eingebaut	0,98	-2,61	-1,62	-1,75	-
Sb	nicht eingebaut	-	-	-	-	-
Bi	nicht eingebaut	1,36	-2,60	-1,91	-1,58	-
Tb	-	2,30	-1,28	-1,85	+0,69	-
H	-	0,57	-1,94	-1,12	-1,49	-

Tabelle 7.2: Auflistung verschiedener Elemente mit dazugehörigen experimentellen Ergebnissen und DFT-Rechnungen für die Minimalenergie auf der Oberfläche bzw. innerhalb der ersten BL. Die angegebenen Energien beziehen sich auf die Bindungsenergie E_∞ . Das bedeutet, der negativste Wert ist der stabilste Wert. Blau in fett gekennzeichnet: Elemente, die barrierefrei eingebaut werden; rot in fett gekennzeichnet: Elemente die an der Oberfläche verbleiben. Die Werte für Ta sind vorläufige Ergebnisse.

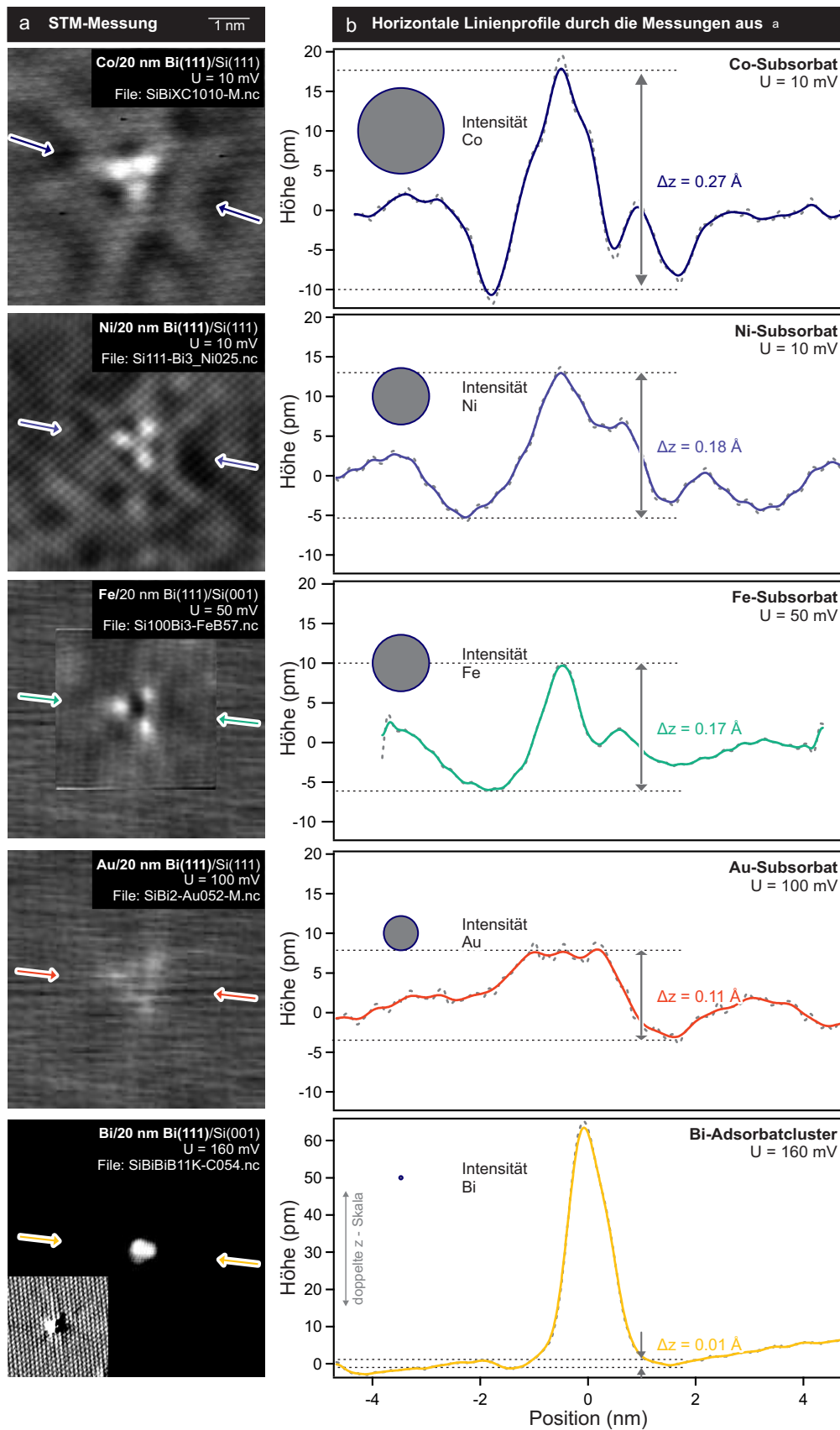


Abbildung 7.35: Vergleich der Amplituden unterschiedlicher Sub- und Adsorbat-Systeme in bzw. auf einem 20 nm dicken Bi(111)-Film. a) STM-Messungen im constant-current-Modus bei unterschiedlichen Tunnelspannungen U_{Bias} . b) Linienprofile durch die in a) dargestellten Streupattern entlang der markierten Richtungen. Dabei nimmt die Stärke der Modulation (durch die grauen Kreise bezogen auf Co dargestellt) von den 3d- über die 5d-Übergangsmetalle ab. Für Bi-Adsorbatatome beträgt die Amplitude des Streupatterns nur etwa 3 % der Amplitude für Co.

Abbildung 7.35 stellt durch ausgewählte STM-Messungen zusammenfassend noch einmal im Vergleich die untersuchten Materialklassen dar. In Panel a) sind, in der Reihenfolge von oben nach unten, jeweils STM-Messungen im constant-current Modus für Co, Ni, Fe, Au und Bi gezeigt. Dabei zeigen alle Substrate der 3d-Übergangsmetalle (Co, Ni, Fe) ein ähnliches dreizähliges Streupattern. Es sind höhere Ordnungen mit einer Ausdehnung bis zu 10 nm zu erkennen. Anhand der in b) dargestellten Linienprofile kann eine Streuamplitude zwischen $\Delta z = 0,17 \text{ \AA}$ und $\Delta z = 0,27 \text{ \AA}$ bestimmt werden. Hierbei ist jedoch für die Amplitude von Fe zu berücksichtigen, dass diese statt bei $U_{\text{Bias}} = 10 \text{ mV}$, wie bei Co oder Ni, bei $U_{\text{Bias}} = 50 \text{ mV}$ gemessen wurde. Daher ist dieser Wert im direkten Vergleich etwa in derselben Größe wie für Co zu erwarten. Bereits um die Hälfte reduziert zeigt sich die Intensität des Streupatterns eines Au-Substrats stellvertretend für die untersuchten 4d- und 5d- Elemente. Hier ist für $U_{\text{Bias}} = 100 \text{ mV}$ nur eine Modulation von $\Delta z = 0,11 \text{ \AA}$ zu erkennen. Bei identischer Skalierung (vgl. Panel a)), zeigt ein Bi-Adsorbat nahezu keine Modulation. Erst in differenzierter Darstellung (im Inset zu sehen) ist eine leichte Modulation der Zustandsdichte erkennbar. Anhand des Linienprofils kann im Vergleich zu einem Co-Substrat die Stärke der Modulation zu etwa 4 % bestimmt werden.

Alle experimentellen und theoretischen Ergebnisse sind in Tab. 7.2 aufgelistet. So wurde experimentell durch LT-STM-Messungen der Einbau von Co, Fe, Ni, Cu, Au und Ag bei $T = 5 \text{ K}$ gefunden. Diese Ergebnisse werden durch DFT-Rechnungen verifiziert und ausgeweitet. Neben der Verifikation des Einbauplatzes konnte bestätigt werden, dass der Einbau der 3d-Übergangsmetalle ohne Energiebarriere stattfindet. Bei den 4d- und 5d-Elementen ist beim Einbau eine geringe Energiebarriere vorhanden (vgl. Tab. 7.1).

8 Einfluss auf den elektronischen Transport: Magnetotransport

In Kap. 7 wurde bereits gezeigt, dass das Einbringen von Adsorbatatomen in die Bi-Oberfläche einen massiven Einfluss auf die lokale Zustandsdichte hat. Da dünne Bi-Filme ausgeprägte Oberflächenzustände mit metallischem Charakter und einer sehr hohen Ladungsträgerdichte besitzen, ist zu erwarten, dass die elektrische Leitfähigkeit stark durch in die Oberfläche eingebrachte Adsorbatatome beeinflusst werden kann. Durch die Zeitumkehrsymmetrie ist Rückstreuung in dünnen Bi-Filmen unterdrückt. Das Einbringen magnetischer und nicht magnetischer Adsorbatatome ermöglicht es, die Zeitumkehrsymmetrie lokal zu brechen und Rückstreuung zu erlauben. Folglich ist eine Änderung in der Leitfähigkeit als Funktion der Adsorbatmenge zu erwarten. Zur Untersuchung dieser Aussage wurden in Kooperation mit der UNIVERSITÄT HANNOVER Magnetotransport-Messungen durchgeführt.

Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse und Messungen sind 2011 gemeinsam mit DANIEL LÜKERMANN, SERGI SOLOGUB, HERBERT PFNÜR und CHRISTOPH TEGENKAMP an der UNIVERSITÄT HANNOVER entstanden.¹ Der Inhalt des Kapitels orientiert sich dabei an den gemeinsamen Publikationen [88, 89].

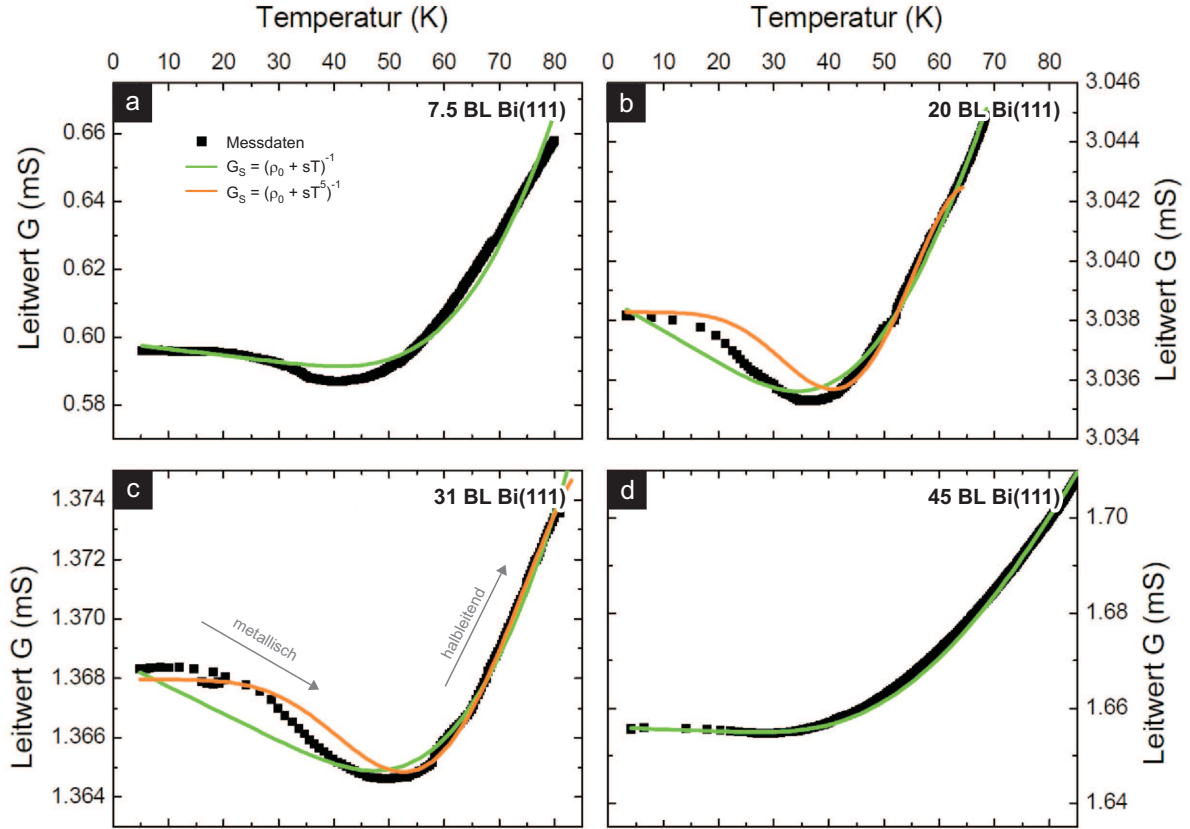
Durch einen Quantisierungseffekt in z -Richtung entstehen in dünnen Bi-Filmen zum einen die ausgeprägten metallischen Oberflächenzustände, zum anderen werden, wie in Kap. 2.2 beschrieben, dabei die Volumenbänder aufgespalten und das Volumen des Bi-Films wird halbleitend. Es ist also ein starker Einfluss der Proben temperatur auf die Leitfähigkeit der Schichten zu erwarten. Tatsächlich ist von D. LÜKERMANN [86] gezeigt worden, dass der Leitwert G als Funktion der Temperatur T eindeutig einen Rückschluss auf metallische und halbleitende Zustände zulässt.

Abbildung 8.1 zeigt diesen Zusammenhang experimentell. Dargestellt sind Messungen des Leitwertes G für Bi(111)-Schichten unterschiedlicher Schichtdicke d [86]. Mit zunehmender Schichtdicke ist bis zu einer Schichtdicke von etwa 30 BL zu erkennen, dass sich ein prägnantes Minimum in der Kurve ausbildet. Die Ursache hierfür ist, dass sich der Film bis zu Temperaturen um 40 K metallisch verhält und Phononenstreuung die Leitfähigkeit bestimmt. Anschließend folgt ein Anstieg der Leitfähigkeit, wodurch der halbleitende Charakter durch thermische Aktivierung belegt wird.

Neben der Separation der metallischen Oberflächen- und der halbleitenden Volumenzustände ist jedoch auch deutlich zu erkennen, dass der Einfluss des metallischen Oberflächenzustandes - wie erwartet - mit zunehmender Schichtdicke abnimmt und das halbleitende Verhalten des Bi-Volumenzustandes dominiert. Die dabei beobachtete maximale Ausprägung dieses Effekts durch die metallischen Oberflächenzustände liegt in guter Übereinstimmung mit [151–153] bei einer Schichtdicke von etwa 30 BL.

Genaueres zur Theorie und Auswertung von Magnetotransport-Messungen an dünnen Bi-Filmen ist in [86, 250] zu finden.

¹ Alle hier gezeigten Ergebnisse wurden bereits gemeinsam publiziert [88, 89] und sind teilweise Bestandteil der Dissertation von D. LÜKERMANN, UNIVERSITÄT HANNOVER [86]. Alle hier gezeigten Ergebnisse wurden ausdrücklich gemeinsam erarbeitet.



D. Lükermann, Dissertation, Universität Hannover (2013)

Abbildung 8.1: Auftragung des Leitwerts G (mS) von verschiedenen Bi(111)-Filmen unterschiedlicher Schichtdicke (von a) zu d) zunehmend). Die in grün und orange dargestellten Fits können außer Acht gelassen werden. Für Schichtdicken um 30 BL ist erst ein metallischer, dann ein halbleitender Charakter zu erkennen. Abbildung übernommen aus Abb. 5.8 aus [86].

Zur Untersuchung des Einflusses von Co- und Fe-Adsorbatatomen in dünnen Bi(111)-Schichten wurde eine möglichst geringe Proben temperatur gewählt, um die Rashba-Aufspaltung der Bänder und die hohe Besetzung der Oberflächenzustände aufrecht zu erhalten. Alle folgenden Messungen wurden bei $T = 10$ K durchgeführt. Als Substrat wurden schwach dotierte Si(111)-Wafer mit einem spezifischen Widerstand $\rho > 1000 \Omega \text{cm}$ verwendet. Zur Erzeugung der Bi(111)-Schichten wurde analog zu den am BROOKHAVEN NATIONAL LAB in New York durchgeführten STM-Experimenten (vgl. z. B. Kap. 7) ein Eintemperaturverfahren verwendet. Zuerst wurde bei $T = 200$ K die gewünschte Schichtdicke Bi aufgebracht und anschließend für etwa 30 min bei $T = 450$ K annealed.

8.1 Einfluss von Adsorbatatomen auf die Leitfähigkeit dünner Bismuth-Filme

Als Grundlage der Untersuchung des Einflusses verschiedener Adsorbatatome auf die Leitfähigkeit dünner Bi-Filme wird jeweils Bi(111)-Film mit 20 BL Schichtdicke verwendet. Abbildung 8.2a) zeigt ein SPA-LEED-Bild eines solchen Films. Die bogenförmige Intensität entlang der Hauptreflexordnung zeigt, dass es gegeneinander rotierte Domänen auf der Oberfläche gibt. Aus der $FWHM$ des Zentralreflexes lässt sich auf eine mittlere Domänengröße von etwa 15 nm schließen. Bei den verwendeten tiefen Temperaturen ist Phononenstreuung so weit ausgefroren, dass die Domänengröße in guter Näherung die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger zu $l_0 = 15$ nm bestimmt. Eine sche-

matische Skizze der Bi-Oberfläche zeigt Abb. 8.2b). Neben der mittleren freien Weglänge l_0 ist auch der durchschnittliche Adsorbatabstand eingezeichnet, der bei geringen Bedeckungen proportional zu $1/\sqrt{\delta\theta}$ ist, wobei $\delta\theta$ die Bedeckung bezeichnet. Die Basis-Leitfähigkeit G_0 der nicht bedeckten Bi-Filme beträgt etwa $2,0 \pm 0,3$ mS.

Werden, wie in Abb. 8.2c) dargestellt, mit bis zu 10 % einer ML sehr geringe Mengen von an Adsorbat-Atomen auf die Oberfläche aufgebracht, so bricht - wie zu erwarten - die Leitfähigkeit des Films stark ein. Die Ursache liegt darin, dass durch zusätzlich aufgebrachte Adsorbat-Atome die Anzahl an Streuzentren wächst und damit die mittlere freie Weglänge l_0 abnimmt. Neben dem in Abb. 8.2c) erkennbaren generellen Effekt der Abnahme der relativen Leitfähigkeit $\Delta G/G_0$ ist auch zu erkennen, dass die Stärke der Abnahme für die unterschiedlichen verwendeten Materialsystemen leicht variiert. Das ist wie in Kap. 6 bereits erwähnt, zum einen als Beleg dafür zu sehen, dass sich der Großteil der Ladungsträger im Oberflächenzustand befindet. Zum anderen zeigt der Einfluss des verwendeten Adsorbatsystems, dass die Abnahme der Leitfähigkeit kein rein morphologischer Effekt ist, sondern dass die elektronische Konfiguration des Systems eine Rolle spielt.

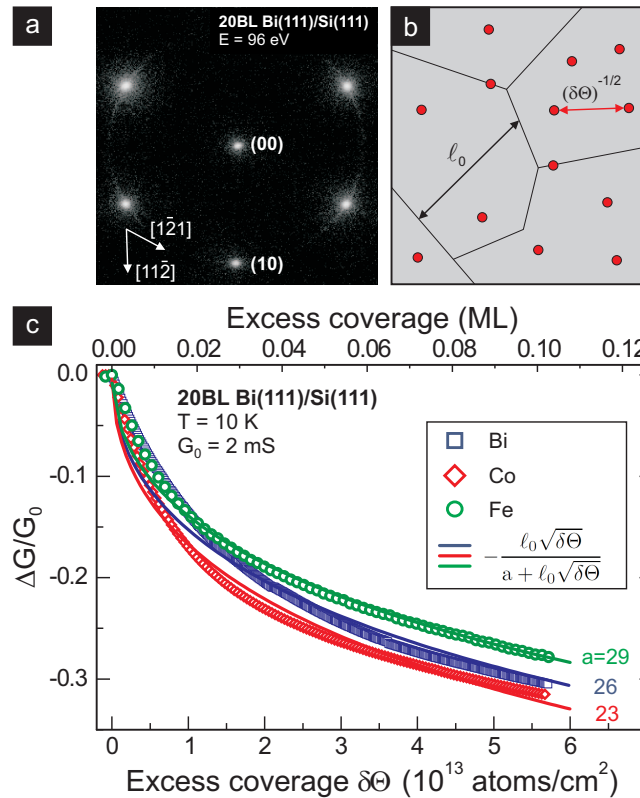


Abbildung 8.2: a) LEED-Bild einer 20 BL dicken Bi(111)-Ausgangsschicht bei $E = 96$ eV. b) Schematische Darstellung der möglichen Domänenstruktur der Bi(111)-Fläche. In rot eingezeichnet: Die Adsorbatatome. c) Relative Änderung der Leitfähigkeit dieses Films bei Adsorption von Bi, Co oder Fe bei $T = 10$ K. Die Linien entsprechen nach Gl. 8.2 Fits der experimentellen Daten unter Verwendung einer mittleren freien Weglänge von $l_0 = 15$ nm. Abbildung übernommen aus Abb. 1 der eigenen Publikation [89].

Um die gemessenen Werte beschreiben zu können, wird die Annahme gemacht, dass es sich um vollständig elastische Streuprozesse der Ladungsträger handelt. Mit einer durchschnittlichen Fermigeschwindigkeit $v_F \approx 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ ergibt sich innerhalb der freien Weglänge $l_0 = 15$ nm, zwischen zwei Domänengrenzen, eine ungestörte Streuzeit $\tau_0 = l_0/v_F$ die im Bereich einiger 10 fs liegt. Diese Streuzeit bestimmt im Wesentlichen G_0 . Nach der Adsorption der zusätzlichen Adatome nimmt nach der

Matthiessenschen Regel die Streuzeit τ' um den Term $1/\tau$ zu [87]:

$$\frac{1}{\tau'} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau}. \quad (8.1)$$

Die zusätzliche Streuzeit τ ist dabei durch eine zusätzliche (reduzierte) freie Weglänge l gegeben: $\tau = l/v_F$. Diese reduzierte freie Weglänge ist dabei durch den Adsorbatabstand bestimmt ist und nimmt mit zunehmender Adsorbatabdeckung ab: $l = a/\sqrt{\delta\theta}$. Der Parameter a ist dabei antiproportional zur Wahrscheinlichkeit P ein Adsorbatabatom zu finden: $P = 1/a$. Damit folgt für die Modellierung der relativen Leitfähigkeit:

$$\Delta G/G_0 = \frac{l_0\sqrt{\delta\theta}}{a + l_0\sqrt{\delta\theta}}. \quad (8.2)$$

Aus dem Fit in Abb. 8.2c) sind die Werte für den Parameter a abzulesen: $a_{\text{Co}} = 23$, $a_{\text{Bi}} = 26$ und $a_{\text{Fe}} = 29$. Die hieraus durch Gl. 8.2 gewonnenen Wahrscheinlichkeiten $P_i = 1/a_i$, dass Ladungsträger an einem Adsorbatabatom streuen, sind für die verschiedenen Adsorbatsysteme etwa gleich groß. Es muss an dieser Stelle jedoch der Ladungstransfer der Adsorbatabome berücksichtigt werden; eine bloße Betrachtung der Zunahme des Streuquerschnitts ist nicht ausreichend. Um diese Aussage zu verdeutlichen, werden im nächsten Abschnitt Messungen des Hallwiderstands vorgestellt.

8.2 Einfluss von Adsorbatabomen auf den Hallwiderstand dünner Bismuth-Filme

Als Ausgangsfilme aller in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen wurden Bi(111)-Filme mit einer Schichtdicke von 20 BL verwendet. Die Präparation fand, wie eingangs beschrieben, auf einem Si(111)-Wafer durch Aufbringen von Bi bei $T_{\text{dep}} = 200$ K und anschließendem Annealen bei $T_{\text{anneal}} = 450$ K statt. Von den untersuchten Adsorbatsystemen werden hier Bi, Co und Fe vorgestellt. Alle Elemente wurden durch direkten Stromdurchfluss thermisch verdampft und dabei jeweils unabhängige Messungen des Magnetoleitwertes $G(B)$ und des Hallwiderstandes $\rho_{\text{Hall}}(B)$ durchgeführt.

Nach den Ergebnissen aus Kap. 6 und Kap. 7 ist ein unterschiedliches Verhalten für die Adsorbatsysteme Bi und Co bzw. Fe zu erwarten. Durch den Einbau der magnetischen Elemente Co und Fe erwartet man bei diesen einen stärkeren Effekt. Es scheint nach den Daten aus Abb. 8.2 der Einbruch der Leitfähigkeit bei allen Systemen in etwa identisch zu sein. Es zeigt sich jedoch bei weiterer Analyse ein Ladungstransfer beim Einbau der magnetischen Adsorbatabome Co und Fe. Damit kann abschließend der Einbau der magnetischen Elemente auch in Magnetotransport-Messungen experimentell verifiziert werden.

8.2.1 Einfluss nicht magnetischer Adsorbate - Bismuth

Abbildung 8.3a) zeigt die gemessenen Werte der Leitfähigkeit als Funktion des Magnetfeldes für unterschiedliche Schichtdicken [89]. In schwarz ist die Kurve des reinen Bi(111)-Films dargestellt. Im Vergleich mit den Daten aus Abb. 6.3 fällt auf, dass die zentrale Spitze nicht zu erkennen ist. Diese zentrale Spitze kann Volumenzuständen zugeordnet werden, die an Defekten im Bulk gepinnt sind. Durch die Verwendung des optimierten Wachstumsrezepts für die Bi(111)-Schichten weisen diese Filme im Vergleich zu den in Abb. 6.3 dargestellten Daten zugrunde liegenden Filmen eine höhere kristalline Qualität auf. Dadurch überwiegt der klassische Anteil der Abnahme der Leitfähigkeit mit Zunahme des Magnetfeldes.

Die Magnetoleitfähigkeit des Bi-Films kann durch zusätzlich aufgebrachte Adsorbatabome stark beeinflusst werden. Wie in Abb. 8.3a) zu sehen, ist der Leitwert G bereits bei einer Bedeckung von

1,6% einer ML auf weniger als ein Drittel des Ausgangswertes eingebrochen. Der Grund dafür, dass dieser Effekt stärker ist, als es in der klassischen Leitfähigkeitsmessung in Abb. 8.2 zu sehen ist, liegt in der zusätzlichen Empfindlichkeit des Leitwertes auf das Magnetfeld, da nach Gl. 1.50 $G(B) \propto B^2$ ist. Die Messdaten werden mittels Gl. 1.50 gefittet.

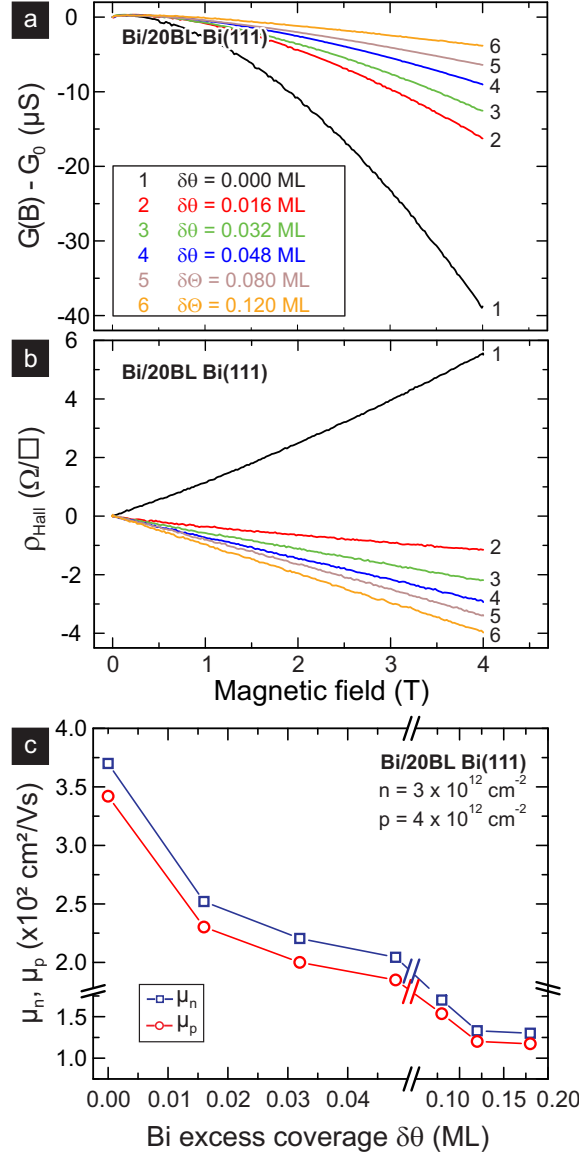


Abbildung 8.3: a) Magnetoleitfähigkeitsmessungen und b) Hallwiderstandsmessungen für verschiedene Schichtdicken an zusätzlichen Bi-Adsorbatatomen auf einer Bi(111)-Schicht. c) Elektronen- und Löcherbeweglichkeiten $\mu_{e,h}$ als Funktion der Bi-Adsorbatschichtdicke. Abbildung übernommen aus Abb. 2 der eigenen Publikation [89].

In Abb. 8.3b) ist die zugehörige Hallwiderstandsmessung dargestellt. Entsprechend der Modellierung nach Gl. 1.51 ist der Hallwiderstand in allen Bereichen linear. Es ist allerdings zu beobachten, dass sein Vorzeichen von positiv zu negativ wechselt. Dieses Verhalten lässt, wie bereits in Kap. 1.4 beschrieben, keinen direkten Rückschluss auf die Art der Ladungsträger bzw. die Ladungsträgerdichte zu, da hier die Beweglichkeit der Ladungsträger eine entscheidende Rolle spielt. Genau dieser Einfluss der Beweglichkeit lässt sich nutzen, um aus den gewonnenen Daten für die Magnetoleitfähigkeit $G(B)$ und dem Hallwiderstand $\rho_{Hall}(B)$ die Beweglichkeiten der Ladungsträger als Funktion der Menge der zusätzlich aufgetragenen Bi-Adsorbatatome $\mu_{n,p}(\delta\theta)$ zu berechnen.

Zur Berechnung der in Abb. 8.3c) dargestellten Ladungsträgerbeweglichkeiten $\mu_{n,p}$ wird als Näherung für alle Bedeckungen ein konstantes Verhältnis der beiden Ladungsträgerkonzentrationen $n = 3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ und $p = 4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ angenommen [86, 89]. Die Beweglichkeit zeigt für beide Ladungsträgerarten ein identisches Verhalten. Ausgehend von Beweglichkeiten $\mu = 350 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ brechen diese bereits ab einer Bedeckung von 10 % einer ML auf weniger als die Hälfte ein. Unter der Kenntnis des Verhältnisses von μ_n/μ_p lässt sich nun auch der Vorzeichenwechsel bei der Hallwiderstandsmessung aus Abb. 8.3b) erklären. Die Werte für die Beweglichkeit fallen für Löcher schneller ab als für Elektronen, was an deren kleinerer Fermiwellenlänge liegt. Fällt der Wert für das Verhältnis der Ladungsträgerbeweglichkeiten μ_n/μ_p unter das Verhältnis der Ladungsträgerdichten $\sqrt{p/n}$, kommt es zu einem Vorzeichenwechsel des Hallwiderstandes [89].

8.2.2 Einfluss magnetischer Adsorbate - Cobalt und Eisen

Wie eingangs bereits erwähnt, ist für die Verwendung von Co und Fe als Adsorbatsystem aufgrund des Einbaus dieser Elemente im Vergleich zum Bismuth ein anderes Verhalten zu erwarten. Zwar nimmt die Amplitude der Magnetoleitfähigkeit an dieser Stelle noch immer mit zunehmender Bedeckung ab, tatsächlich zeigen die in Abb. 8.4a) und d) für Eisen und Cobalt gemessenen Magnetoleitfähigkeiten im Vergleich mit den Daten nach Bi Adsorption jedoch einen ähnlichen, tendenziell sogar kleineren Effekt. Die zweite Überraschung ist, dass im Falle von Eisen bei hohen Bedeckungen von etwa $\delta\theta \approx 0,1 \text{ ML}$ (in Abb. 8.4a) zu erkennen) die Magnetoleitfähigkeit zu, statt abnimmt und sich das Vorzeichen des Hallwiderstandes nicht ändert.

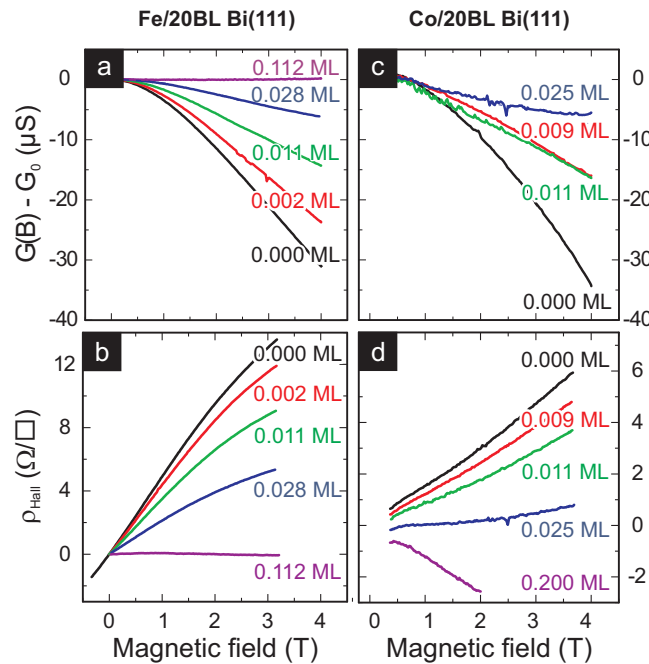


Abbildung 8.4: Magnetoleitfähigkeits-Messungen von 20 BL dicken Bi(111)-Schichten bei Deposition von a) Fe und c) Co bei einer Substrattemperatur von $T = 10 \text{ K}$. b) und d) zeigen die zugehörigen Hallwiderstandsmessungen. Abbildung übernommen aus Abb. 3 der eigenen Publikation [89].

Unter der Annahme, dass sich auch hier die Beweglichkeiten für Elektronen und Löcher etwa gleich ändern, deutet dieses Verhalten darauf hin, dass im Vergleich zu den Bi-Adsorbatatomen bei der Deposition von Co und Fe durch den Einbau in den Bi-Film ein Ladungstransfer stattfinden muss. Dieses Verhalten unterstützt ebenfalls den in Kap. 7 vorgestellten Effekt des barrierefreien Einbaus.

Ein Ladungstransfer ist eindeutig feststellbar. Hierzu wird mittels Gl. 1.50 und Gl. 1.51 - entsprechend der Auswertung bei Bi als Adsorbatsystem - der Einfluss der Adsorbatatome auf die Ladungsträgerbeweglichkeiten berechnet. Die Ergebnisse dazu zeigt Abb. 8.5a) für Fe und c) für Co. Im Vergleich mit Abb. 8.3c) fällt auf, dass der Einbruch der Ladungsträgerbeweglichkeit bei Fe- oder Co-Adsorption deutlich stärker ausfällt.

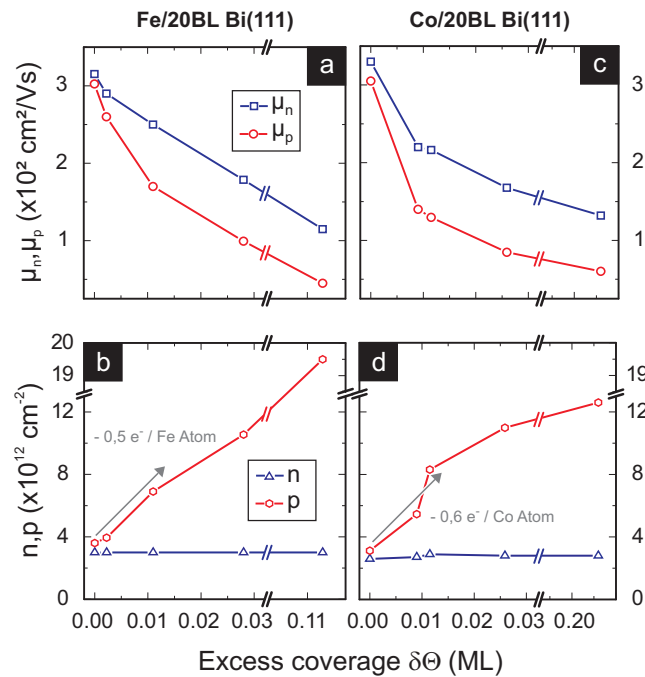


Abbildung 8.5: a) und c) zeigen die Elektronen- und Löcherbeweglichkeiten μ_e, μ_h aus den Daten aus Abb. 8.4. Panel b) und d) zeigen die dabei zunehmende Löcherdichte p und die dabei konstante Elektronendichte n . Dies zeigt eindeutig einen Ladungstransfer von etwa 0,5 Löchern pro eingebettetem Co- oder Fe-Atom. Abbildung übernommen aus Abb. 4 der eigenen Publikation [89].

Unter Verwendung der ermittelten Beweglichkeiten und der Daten aus Abb. 8.4 lässt sich die Ladungsträgerdichte als Funktion der Adsorbatbedeckung berechnen. [89] Die Ergebnisse dazu sind in Abb. 8.5b) für Fe und d) für Co dargestellt. Hier fällt auf, dass die Elektronendichte n als Funktion der Bedeckung konstant ist, die Löcherdichte p jedoch stark ansteigt. Aus dem initialen Anstieg lässt sich eine Lochinjektion von etwa 0,5 Löchern pro Adsorbatatom berechnen. Fe und Co dienen an dieser Stelle als Akzeptoren und bei der Einbettung in die Bi-Oberfläche werden für die Bindung etwa 0,5 Elektronen aus der Bi-Oberfläche verwendet.

Diese Kernaussage dieses Kapitels dient als weiterer, unabhängiger experimenteller Beleg für den barrierefreien Einbau von 3d-Übergangsmetallen. Weiterführend kann durch Magnetotransport-Messungen noch genauer Einblick auf die Störung der schwachen Antilokalisierung und des Symmetriebruchs der Zeitumkehrsymmetrie gewonnen werden, worauf an dieser Stelle verwiesen wird [89].

In Kooperation mit der Universität Hannover wurde gezeigt, dass der Einfluss von eingebauten Adsorbatatomen auf die lokale Zustandsdichte und damit auf die Leitfähigkeit des Films sehr hoch ist. Im Vergleich zu sich auf der Oberfläche befindlichen Adsorbatatomen zeigen eingebaute Verunreinigungen einen bis zu 30 % größeren Effekt. Durch die simultane Messung des Hallwiderstandes und des Magnetoleitwertes wurden die Ladungsträgerbeweglichkeiten und die Ladungsträgerdichten bestimmt. Auffällig hierbei ist, dass im Falle der eingebauten Verunreinigungen ein Ladungstransfer zu beobachten ist, was ein weiterer experimenteller Beleg für den Einbau von Übergangsmetallen in die Oberfläche ist.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Der Inhalt der vorliegenden Arbeit befasst sich grundlegend mit der Herstellung und Charakterisierung sowie der gezielten Manipulation verschiedener Systeme mit spin-polarisierten elektronischen Zuständen. Bi_2Se_3 ist als entsprechender Vertreter der Klasse der topologischen Isolatoren aufgrund der herausragenden elektronischen Eigenschaften höchst interessant [23, 107, 112, 294]. Durch spin-polarisierte Oberflächenzustände ist es in diesen Materialien möglich, Ladung und Spin als separate Transportkanäle zu nutzen. Die Oberflächenzustände von Topologischen Isolatoren sind metallisch, wohingegen das Volumen eines Films isolierend ist. Dies liegt daran, dass die Oberfläche die Zeitumkehrsymmetrie bricht. Um diese Eigenschaften jedoch für spätere Anwendungen nutzbar zu machen, müssen als grundlegende Vorarbeiten das Wachstum, die Herstellung und die Materialparameter solcher Systeme hinreichend genau bekannt sein. Daher wurde das initiale Wachstum mit dem Ziel untersucht, unverspannte, dünne, epitaktisch gewachsene und defektfreie Schichten herstellen zu können, um in Filmen möglichst geringer Schichtdicken die Volumenbandstruktur zu erreichen.

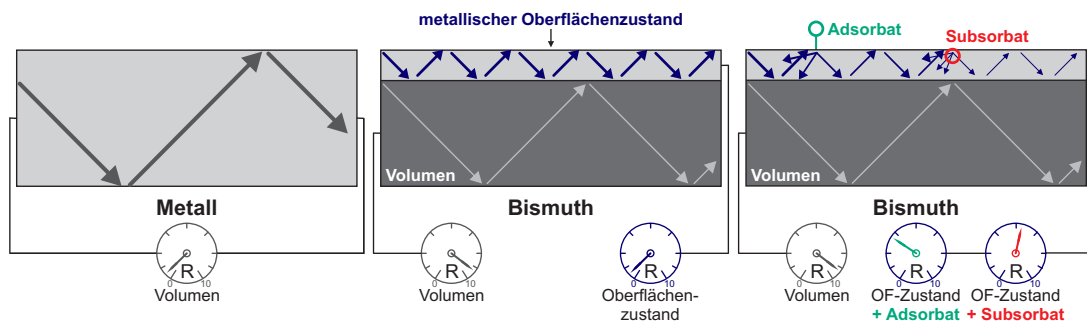


Abbildung 9.1: Es herrscht ein nahezu ungestörter Ladungstransport im Metall. Bismuth hat einen ausgeprägten metallischen Oberflächenzustand, der den Großteil der Ladungsträger transportiert. Durch Störung von Ad- oder Substrat-induzierter elektronischer Reibung, können die Streueigenschaften der Ladungsträger und damit die elektrischen Transporteigenschaften massiv beeinflusst werden.

Die anschließend durchgeführten Untersuchungen an dünnen Bi-Schichten als Modellsystem können zusammenfassend an Abb. 9.1 motiviert und erläutert werden. Vorarbeiten von G. JNAWALI [34, 35] und HIRAHARA [30, 36, 164] haben gezeigt, dass Bi-Filme einen ausgeprägten metallischen Oberflächenzustand haben, wogegen das Volumen eines Bi-Films nahezu isolierend ist. Im Rahmen des SFB616 'Dissipation an Oberflächen' konnte im Teilprojekt C2 'Friction of the Conduction of Electrons at Surfaces' gezeigt werden, dass sich die Leitfähigkeit des Films, und damit die Leitfähigkeit durch den Oberflächenzustand, durch aufgebraute Adsorbat-Atome beeinflussen lässt. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden weiterführende Untersuchungen zu Adsorbatatom-induzierten Effekten auf die Leitfähigkeit und die Streuung von Elektronen im Oberflächenzustand durchgeführt. Sowohl durch LT-STM-Messungen als auch durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit mittels Magnetotransport konnte der Einfluss von Adsorbatatomen auf die lokale Zustandsdichte und die Leitfähigkeit des Films gezeigt werden. Neben dem Einfluss der elektronischen Reibung verschiedener Adsorbatatome wurde dabei erstmals die absolut barrierefreie Einbettung von 3d-Übergangsmetallen in Bi-Filme beschrieben.

Die wesentlichen Ergebnisse der einzelnen Kapitel werden im Folgenden kurz dargestellt.

Wachstum und Charakterisierung von Bi_2Se_3 -Filmen auf Si(111)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Wachstum von Bi_2Se_3 -Filmen studiert. Dabei gelang es, durch Kodeposition von Se und Bi reproduzierbar epitaktische Filme auf Si(111)-Substraten zu erzeugen. Die erzielten Schichtdicken lagen kontrolliert zwischen 0,5 nm und 80 nm. ZHANG ET AL. haben gezeigt, dass sich der spin-polarisierte Oberflächenzustand des Materials erst bei einer Schichtdicke von 6 QL entwickelt [195], wobei 1 QL \approx 1 nm die Einheitszellenhöhe darstellt. Besonders für spätere technologische Anwendungen dieses Materialsystems ist es folglich von großem Interesse, möglichst dünne Schichten herstellen zu können, die dennoch elektronisch die Volumenbandstruktur aufweisen. Hierzu wurde neben einer genauen Charakterisierung der Materialparameter insbesondere der Verspannungszustand und die Filmmorphologie dünner Schichten untersucht. Dazu wurden während des Wachstums hochauflösende SPA-LEED-Messungen durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass bereits die erste QL epitaktisch auf dem Si(111)-Substrat aufwächst [216]. Genauer sind sogar bereits vor dem Erreichen der Schichtdicke von einer QL Beugungsreflexe vorhanden, die die Gitterkonstante von Bi_2Se_3 zeigen. Für eine Bedeckung von 0,5 QL sind sowohl Beugungsreflexe des Substrats als auch Reflexe der gewachsenen Bi_2Se_3 -Schicht gleichzeitig in identischer Identität vorhanden. Dies bedeutet, dass bereits für Schichtdicken unterhalb der Höhe der Einheitszelle Teile der Oberfläche mit kristallinen Bi_2Se_3 -Bereichen bedeckt sein müssen. Zudem belegt eine Analyse der lateralen Gitterkonstante des Films während des Wachstums ein reines Lage-für-Lage-Wachstum. Es wird stets erst eine Lage abgeschlossen, bevor eine weitere Lage aufwächst. Durch einen *finte-size-Effekt* bedingt, wachsen dabei die ersten Lagen mit einer leicht vergrößerten lateralen Gitterkonstante auf. Anhand des linearen Verlaufs der Gitterkonstante während des Wachstums lässt sich experimentell belegen, dass die QL untereinander schwach gebunden sind, da sie aufeinander gleiten können.

Neben der hochpräzisen Bestimmung der lateralen Gitterkonstante mittels korrigierter und entzerrter SPA-LEED-Daten wurden für dickere Schichtdicken XRD-Messungen durchgeführt, um die vertikale Gitterkonstante zu untersuchen [215]. Dabei stellte sich eine Wachstumstemperatur von $T = 250^\circ\text{C}$ durch die geringste Reflexhalbwidthsbreite als am besten geeignet heraus. Bei einer Schichtdicke von 80 QL lassen sich so Oberflächen präparieren, die nur eine mittlere RMS-Rauigkeit von etwa 2,8 nm aufweisen. Die tetragonale Restverspannung liegt bei einer Wachstumstemperatur von $T = 250^\circ\text{C}$ für die vertikale Gitterkonstante $c_{250^\circ\text{C}} = 28,559 \text{ \AA}$ bei $\epsilon_\perp = -0,18 \pm 0,02 \%$ und für die laterale Gitterkonstante $a_{250^\circ\text{C}} = 4,136 \text{ \AA}$ bei $\epsilon_\parallel = 0,10 \pm 0,25 \%$. Da die vertikale Verspannung größer als die laterale Verspannung ist, ist davon auszugehen, dass die Verringerung der Schichtdicke c die treibende Kraft für die Zunahme der lateralen Gitterkonstante a ist.

Als weiterer Materialparameter wurde die Oberflächen-Debye-Temperatur von Bi_2Se_3 anhand der Temperaturabhängigkeit der Beugungsintensität epitaktisch gewachsener Filme bestimmt. Unter der Verwendung des Modells eines freien harmonischen Oszillators ergibt sich eine Oberflächen-Debye-Temperatur von $T_{\text{Debye}} = 89 \text{ K}$. Durch Unterschiede in der Beschreibung der Debye-Temperatur können, unter Beachtung des Unterschieds zwischen Volumen- und Oberflächen-Debye-Temperatur [228, 229] und der Beschreibung über die Debye-Zustandsdichte, die Literaturwerte [170, 226, 227] bestätigt werden.

Bei abschließenden TEM-Untersuchungen wurde eine amorphe Zwischenschicht zwischen dem Bi_2Se_3 -Film und dem Si-Substrat gefunden. Diese Aussage steht jedoch im Widerspruch zu den präsentierten SPA-LEED-Messungen, die belegen, dass bereits die erste QL epitaktisch und kristallin auf dem Si-Substrat aufwächst. Daher muss davon ausgegangen werden, dass die auch häufig in der Literatur erwähnte amorphe Zwischenschicht ein Messartefakt ist und z. B. aufgrund der geringen Breite der Lamellen durch Oxidation des Substrats hervorgerufen wird.

Optimierung des Wachstums und die Manipulation der lokalen Zustandsdichte von Bi(111)-Filmen

Bi wird häufig als Modellsystem für Systeme mit spin-aufgespaltenen Oberflächenzuständen verwendet und ist in vielen Bereichen gut verstanden. Vorarbeiten von G. JNAWALI [34, 260] zeigten, dass sich beim elektronischen Transport der Großteil der Ladungsträger im Oberflächenzustand befindet. Daher kann die Leitfähigkeit von Bi-Filmen durch Störung des Oberflächenzustandes beeinflusst werden. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass der Einfluss von geringsten Mengen an Bi-Adsorbatatomen auf einem Bi(111)-Film die Leitfähigkeit massiv beeinflusst [165]. Erstaunlicherweise spielt es dabei keine Rolle, ob es sich um kleine Inseln oder einzelne Bi-Adsorbat-Atome handelt. Der Streuquerschnitt einzelner Atome und kleiner Inseln ist identisch und konnte zu $\sigma = 4 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ bestimmt werden.

Bisherige Untersuchungen an Bi(111)-Oberflächen wurden an Filmen durchgeführt, die auf Si(001)-Substraten gewachsen wurden. Funktioniert dieses Wachstum zwar recht zuverlässig, so stellte sich bei den durchgeführten LT-STM-Messungen jedoch heraus, dass die Filme eine hohe Restrauigkeit aufweisen. Zudem erfordert das Wachstum von Bi(111) auf Si(001) ein mehrschrittiges Verfahren mit einer Variation der Wachstumstemperatur [33, 235]. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit das Wachstum von Bi(111)-Filmen auf Si(111)-Substraten optimiert [231]. Die Optimierung führt zu flächendeckend geschlossenen, epitaktischen Filmen, deren Terrassengrößen nur durch die Fehleneigungen der Proben bestimmt sind. Auf den so erhaltenen Bi(111)-Filmen wurden neben der Reproduktion und Verifikation der zuvor erhaltenen Ergebnisse vor allem der Einfluss struktureller Defekte auf die lokale Zustandsdichte untersucht. Eine Bi(111)-Stufenkante stellt eine 1D Störung der Oberfläche dar, wodurch es zur Streuung von Ladungsträgern kommt, die sich im Oberflächenzustand befinden. Durch die Streuung an der Stufenkante bilden sich stehende Wellen parallel zur Stufenkante aus. Mittels STM-Messungen wurden diese stehenden Wellen abgebildet und ihre Dispersion analysiert. Anhand der auftretenden charakteristischen Periodizitäten in der Größenordnung $\lambda_{\text{F, Stufe}} \approx 2 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{F}} \approx 4 \text{ nm}$ kann für sehr geringe Tunnelspannungen wie $U_{\text{Bias}} = 1 \text{ mV}$ Vor- und Rückwärtsstreuung identifiziert werden.

Der barrierefreie Einbau von 3d-Übergangsmetallen in Bi(111)-Filme

Zur Untersuchung der Manipulierbarkeit der lokalen Zustandsdichte und des Einflusses auf die elektrische Leitfähigkeit wurden die Filme gezielt mit Verunreinigungen versehen. Dazu wurden unterschiedliche Adsorbatsysteme auf die Oberfläche aufgebracht und die Streuung der Ladungsträger an diesen beobachtet. Im Rahmen dieser Experimente stellte sich heraus, dass die 3d-Übergangsmetalle Co, Fe, Ni und Cu in den Bi-Film eindringen und dort binden. Nach der gezielten Deposition geringster Mengen dieser Materialsysteme waren in LT-STM-Messungen bei $T = 5 \text{ K}$ überraschend keine Hinweise auf den Verbleib des Materials zu erkennen. Die Oberfläche des Bi(111)-Films zeigt keine morphologischen Änderungen. Erst bei geringen Tunnelspannungen nahe der Fermienergie ist ein ausgeprägtes, dreizähliges Streupattern sichtbar, dass durch die Streuung der Ladungsträger an den eingebauten Atomen hervorgerufen wird. Dabei sind alle erkennbaren Streupattern identisch orientiert und zeigen alle die selbe Größe und Amplitude. Die Anzahl der Streupattern skaliert mit der Depositionszeit und damit der Menge des eingebrachten Materials. Es stellte sich heraus, dass der beobachtete Einbau barrierefrei ist. Das bedeutet, dass die ankommenden 3d-Übergangsmetalle ohne Energiebarriere direkt auf ihren Substrat-Platz innerhalb der ersten BL gelangen und dort binden. Der gefundene Zustand war in der Literatur unbekannt, und ist weder mit Adsorption noch mit Legierungen vergleichbar, sondern stellt eine völlig neue Art der Oberflächenmanipulation dar.

Der barrierefreie Einbau wurde experimentell mittels LT-STM-Messungen und theoretisch durch DFT-Rechnungen bestätigt und in dieser Arbeit umfangreich charakterisiert. Das Auftreten von Defekten oder Fremdatomen in Oberflächen von Topologischen Isolatoren ist in der Literatur bekannt und diskutiert [117, 176, 253–256, 295]. Grundsätzlich sind solche thermisch aktivierten Prozesse [257, 258] von dem in dieser Arbeit beschriebenen Effekt des barrierefreien Einbaus zu unterscheiden. Sowohl Defekte als auch Fremdatome innerhalb einer Oberfläche zeigen in STM-Messungen meist ein anisotropes Streupattern [252, 255, 256]. Beim Einbau der Übergangsmetalle in den Bi(111)-Film wurde dieses Streupattern als erster Schritt zur Identifikation des Einbaus genutzt, um einen experimentellen Zugang zum Einbau verschiedener Elemente zu haben. Es stellte sich heraus, dass der Einbau von Substrat-Atomen nicht auf die 3d-Übergangsmetalle beschränkt ist. Auch Au und Ag werden in den Bi(111)-Film eingebaut. Der Einbau findet bei einer Temperatur von $T = 5\text{ K}$ statt und die so erzeugten Substrat-Atome sind bis etwa $T = 255\text{ K}$ stabil, bevor sie den Einbauplatz verlassen, an die Oberfläche segregieren und dort Cluster bilden.

Neben der Verifikation des Einbaus der Übergangsmetalle konnten über eine FFT-Analyse die auftretenden charakteristischen Periodizitäten der Streupattern als Funktion der Energie zwischen $E = 0\text{ meV}$ und $E = 300\text{ meV}$ identifiziert werden, aus denen dieses zusammengesetzt sind. Die auftretenden Periodizitäten entsprechen teilweise denen der ungestörten Bi-Terrasse und können dabei durch eine Überlagerung ebener Wellen beschrieben werden. Unter Beachtung von Phasenverschiebungen lässt sich damit das Streupattern modellieren. Die laterale Ausdehnung des Streupatterns beträgt mit höheren Ordnungen etwa 10 nm . Dabei wird die lokale Zustandsdichte um einen Faktor 3 moduliert, weshalb von einem enormen Einfluss der Substrat-Atome auf die Oberflächen-Leitfähigkeit auszugehen ist.

Mit an der Universität Paderborn durchgeführten DFT-Rechnungen konnte der Einbau nicht nur bestätigt, sondern grundlegend verstanden und quantifiziert werden. Einzelne sich auf eine Bi(111)-Oberfläche hin bewegendes Atome können innerhalb der ersten Bi-BL gebunden werden. Die dafür nötige Energiebarriere variiert für verschiedene Elemente und bis zu einer Barriere von etwa $\Delta E \approx 0,2\text{ eV}$ werden die Übergangsmetalle einbaut. Überraschenderweise ist, mit Ausnahme von Sc, dabei für die 3d-Übergangsmetalle keine Energiebarriere für den Einbau vorhanden. Sie werden völlig barrierefrei innerhalb der ersten Bi-BL eingebaut und sind dort siebenfach gebunden. Sechs der Bindungen sind zu den nächsten Nachbarn innerhalb der Lage vorhanden, eine weitere bindet zur sich darunter liegenden Bi-Lage und stellt somit eine einzelne kovalente Bindung der sonst nur van-der-Waals gebundenen Bi-BL dar. Bei Annäherung eines 3d-Übergangsmetalls kommt es in einer Entfernung von etwa 3 Å vor der Oberfläche zu einem Hybridisierungseffekt. Elektronen werden aus dem 4s- in das 3d-Orbital gehoben. Trifft das Element auf der Oberfläche auf, so werden diese 3d-Elektronen von der unteren Hälfte der Bi-BL polarisiert und dort gebunden. Die Bindung innerhalb der Bi-BL führt dabei nur zu einer sehr geringen lateralen Verzerrung der unteren Bi-Atome der ersten Bi-BL. Die Dichte an Substrat-Atomen, die in der BL eingebaut werden können, ist daher begrenzt. Durch die lokale Beeinflussung der Bindungsverhältnisse innerhalb der Bi-BL wird vorhergesagt, dass jeder vierte mögliche Einbauplatz besetzt werden kann. Dies entspricht einer maximalen Flächen-Dichte von etwa einem Substrat-Atom pro nm^2 . Diese Dichte ist im Vergleich zur Volumenstruktur um einen Faktor 10 größer als der Wert der maximalen Volumen-Dotierung, bei dem etwa die kristalline Struktur von Si zerstört wird, kann jedoch experimentell bestätigt werden. Durch eine schrittweise Erhöhung der Menge an Substrat-Atomen konnte, neben der Bestimmung der maximal möglichen Grenzbedeckung, eine Wechselwirkung der Substrat-Atome vor dem Einbau gezeigt werden. Nach dem barrierefreien Einbau wurde an keiner Stelle eine Verschiebung der Streupattern und damit keine Bewegung der Substrate bei Erhöhung ihrer Anzahl festgestellt.

Der Einfluss von eingebauten Substrat-Atomen auf die elektrische Leitfähigkeit

Zur Überprüfung des prognostizierten starken Einflusses von eingebauten Substrat-Atomen auf die elektronische Leitfähigkeit wurden in Kooperation mit der Universität Hannover Magnetotransport-Messungen durchgeführt [86, 88, 89]. Magnetotransport-Messungen erlauben es, Ladungstransport durch das Volumen des Films vom Oberflächentransport zu unterscheiden [250]. Im Fall von Bi ist das Volumen eines Films halbleitend, während die ausgeprägten Oberflächenzustände metallischen Transport ermöglichen. Durch die hohe Anzahl an Ladungsträgern im Oberflächenzustand dominiert der klassische Magnetoleitwerteffekt. Es wurde der Einfluss von deponierten Bi-, Fe- und Co-Atomen untersucht. Dabei wurde grundlegend unabhängig vom aufgetragenen Material eine starke Abnahme der Oberflächenleitfähigkeit als Funktion der Bedeckung beobachtet. Überraschenderweise ist die Verringerung der Leitfähigkeit für Bi und Fe und Co in ähnlicher Größenordnung. Da in den LT-STM-Messungen für Fe und Co im Vergleich zu Bi ein deutlich stärker ausgeprägtes Streupattern und damit ein größerer Einfluss auf die lokale Zustandsdichte beobachtet wurde, war zu erwarten, dass auch ihr Einfluss auf die Leitfähigkeit stärker ist, als es für das - nicht eingebaute - Bi gemessen wurde. Dies ist tatsächlich der Fall, da neben der Verringerung der Leitfähigkeit die Messungen mit Fe und Co zeigen, dass es in diesem Fall zu einer Ladungsträgerinjektion kommt und die sonst unterdrückte Rückstreuung ermöglicht wird. Jedes eingebaute Fe- und Co-Atom dotiert mit je etwa 0,5 Löchern, was die Vorhersagen der DFT-Rechnungen zur kovalenten Bindung und die experimentellen Ergebnisse der STM-Studie belegt. Insgesamt ist damit der Einfluss von eingebauten Substrat-Atomen auf die Leitfähigkeit größer als der, der sich auf der Oberfläche befindlichen Adsorbat-Atome wie Bi oder Pb. Dadurch ist der Einfluss des Ad- bzw. Subsorptionsplatzes auf die Streu- und Transporteigenschaften bestätigt.

Ausblick

An diese Arbeit schließen sich weiterführende mögliche wissenschaftliche Fragestellungen an. Zur Vervollständigung der Ergebnisse des Wachstums von Bi_2Se_3 können durch Messungen der Bandstruktur unterschiedlich dicker Filme, besonders für den interessanten Bereich geringer Schichtdicken, die morphologischen und elektronischen Eigenschaften korreliert werden. Neben der grundsätzlichen Verifikation der spin-polarisierten Zustände für dünne Schichten, kann anschließend analog zu den erzielten Ergebnissen der Manipulierbarkeit des elektronischen Transports von Bi-Filmen auch die gezielte Manipulation der Leitfähigkeit von Bi_2Se_3 untersucht werden. Dies kann sowohl durch Aufbringung von Adsorbat-Atomen als auch durch eine Studie zum möglichen Einbau von Substrat-Atomen geschehen. Bisher sind in der Literatur nur thermisch aktivierte Dotierungsprozesse von Fe in Bi_2Se_3 bekannt [256, 258]. Eine generelle Aussage zum Einbauprozess und dessen Parameter, wie in dieser Arbeit für Bi, kann für Bi_2Se_3 noch nicht getroffen werden. Neben Transport- und STM-Messungen an Bi_2Se_3 -Systemen kann besonders der Ursprung der amorphen Grenzschicht zwischen dem Si-Substrat und dem Bi_2Se_3 -Film eindeutig geklärt werden, die als nachträglich auftretendes Artefakt eingestuft werden muss. Die vorgestellten SPA-LEED-Messungen belegen, dass bereits die erste QL epitaktisch aufwächst. Zwar wird in der Literatur das Aufbringen eines Se-Capping-Layers als Methode vorgestellt [177, 230], die amorphe Zwischenschicht zu unterbinden, jedoch ist eine Oxidation der Zwischenschicht durch die gesamte Bi_2Se_3 -Schicht hindurch nahezu ausgeschlossen. Vielmehr müsste die TEM-Messung im Anschluss an die Präparation der Lamelle *in-situ* oder unter Schutzgas erfolgen, ohne die Probe durch Luft zu transportieren.

Der barrierefreie Einbau von 3d-Übergangsmetallen in die Bi(111)-Oberfläche stellt grundlegende, neue Erkenntnisse zur Manipulation von Oberflächen dar. Nach der Identifikation der auftretenden charakteristischen Periodizitäten durch STM-Messungen können diese nun als Funktion der Energie identifiziert werden. So kann ein genaueres Verständnis der elektronischen Streuung der Ladungsträger im Oberflächenzustand erfolgen. Um höchste Dichten an Substrat-Atomen zu erreichen, muss ein kinetisch aktivierter Prozess studiert werden. Bei der Einbringung der Substrate bei $T = 5\text{ K}$ beträgt die Diffusionslänge der einzelnen SBDs einige wenige nm. Tatsächlich kann bei solch geringen Temperaturen jedoch keine maximale Dichte erreicht werden, da es aufgrund der stark eingeschränkten Mobilität zur Bildung von Clustern an der Oberfläche kommt. Folglich sollte gezielt der Einbau bei höheren Temperaturen untersucht werden, um sowohl höhere Dichten zu ermöglichen, als auch eine evtl. Bildung von geordneten Subsurface-Strukturen zu untersuchen. Ein Vergleich solcher Subsorptions-Experimente mit den in Kap. 7.2.5 vorgestellten Messungen zum nachträglichen Annealen der Filme kann wichtige Erkenntnisse über vorhandene Energiebarrieren liefern. Wird beim Annealen eines Bi-Films mit eingebauten Substrat-Atomen an keiner Stelle eine Änderung des Streupatterns beobachtet, so konnte dies bisher für ein direktes Aufbringen bei höheren Temperaturen noch nicht bestätigt werden. Erste Hinweise zeigen, dass es möglicherweise bei geringer Temperaturerhöhung zu einer Subsurface-Rekonstruktion kommt. Kann eine solche regelmäßige Periodizität erzeugt werden, sollte dies aufgrund der modulierten elektronischen Struktur auch durch Methoden der Beugung sichtbar sein. Weiterhin kann durch Beugung [296, 297] neben dem hohen Einfluss von Substraten auf die elektrische Leitfähigkeit auch der Einfluss auf die thermische Leitfähigkeit [298] untersucht werden. Durch die Hybridisierungs- und Polarisierungseffekte, die beim barrierefreien Einbau von Übergangsmetallen auftreten, ist es denkbar, dass auch andere, molekulare Verbindungen mit vergleichbaren elektronischen Konfigurationen beeinflusst werden. So können auf die Oberfläche auftreffende Verbindungen mit einfachen Messmethoden durch eine Bestimmung der Änderung der Leitfähigkeit enorm sensitiv nachgewiesen werden. Erste Ergebnisse zur gezielten Manipulation der Substrate durch die STM-Spitze zeigen, dass es möglich ist, einzelne Substrate aus der Oberfläche wieder herauszuziehen. Nach einer Verifikation und Optimierung dieser Manipulationsmethode könnten kontrolliert Substrat-Überstrukturen erzeugt und so auch der Einfluss nächster Nachbarn und Interferenzeffekte studiert werden. Da Sb im Vergleich zu Bi eine ähnliche elektronische Konfiguration hat, könnte das Wachstum von geschlossenen Sb-Schichten etabliert und auch dort der Einfluss von Störstellen auf den elektrischen Transport untersucht werden.

Abschließend bleiben noch Überlegungen zur Ad- und Sub-Kosorption zu nennen. Gelingt es eine maximal mögliche Dichte von einem Substrat pro nm^2 in einen Bi(111)-Film zu deponieren und im Anschluss eine weitere Lage Fe oder Co auf dieser Oberfläche aufzubringen, so wird künstlich eine neue Periodizität eingefügt und es entsteht ein isolierender Zustand von nur einer ML Dicke, der durch zwei Delta-dotierte metallische Zustände umgeben ist. Eine solche Struktur hätte nicht nur eine extrem hohe Kapazität, auch der Ladungstransport in den stark eingeschränkten metallischen Zuständen mag durch Confinement-Effekte neue Eigenschaften aufweisen. Zudem sind elektronisch ausgezeichnete isolierte Bereiche, so genannte Quantendots, in vielen Bereichen interessant. Durch die starke Modulation der Zustandsdichte auf nm-Skala könnten eingebaute Substrat-Atome insbesondere auf einem halbleitenden bzw. isolierenden Substrat nutzbare elektronische Quantendots darstellen. So verwenden erste Hersteller von Unterhaltungselektronik bereits Quantendots definierter Größen in LCD-Panel [299]. Eine Nutzbarkeit in integrierten Schaltkreisen und die Verwendung in bestehender Technologie kann an dieser Stelle von enormem Vorteil sein.

Anhang

Bestimmung der FWHM eines Lorenz-Profiles mit Igor

Zur Bestimmung der Halbwertsbreite *FWHM* eines in IGOR mit einer Lorenz-Funktion gefitteten Reflexprofils muss der generierte Fitwert noch korrigiert werden, da in der Auswertesoftware IGOR nicht die mathematische Definition der Lorenz-Funktion als Fitfunktion verwendet wird.

Definition der Lorenz-Funktion (oder Cauchy-Verteilung):

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \frac{s^2}{s^2 + (x + t)^2}$$

Definition der Lorenz-Funktion in IGOR:

$$f(x) = \frac{A}{x^2 + B}$$

Folglich ist mit $s = \frac{\Gamma}{s}$:

$$FWHM = 2 \cdot \sqrt{B}. \quad (9.1)$$

Hinweis: Die Lorenz-Funktion oder Cauchy-Verteilung ist keine auf 1 normierte, sondern eine flächenerhaltene Verteilung. Sie ist invariant gegenüber Faltungen, d. h. es gilt:

- Halbwertsbreiten addieren sich: $\Gamma_c = \Gamma_a + \Gamma_b$,
- Maxima/Erwartungswerte addieren sich: $t_c = t_a + t_b$.

Bestimmung der FWHM eines Gauß-Profiles mit Igor

Genau wie für die Lorenz-Funktion, verwendet die Software IGOR auch beim Fit einer Gauß-Funktion eine von der mathematischen Definition abweichende Form.

Definition der Gauß-Funktion:

$$I = I_0 e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{\sigma} \right)^2}$$

Definition der Gauß-Funktion in Igor:

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{x}{width} \right)^2}$$

Die halbe Halbwertsbreite entspricht der x-Koordinate x' bei der die Funktion nur noch die Hälfte ihres y-Funktionswerts bei x_0 besitzt:

$$f(x') = \frac{1}{2} f(x_0).$$

Im Falle einer auf 1 normierten Gauß-Funktion:

$$f(x') = \frac{1}{2} = e^{-\frac{1}{2} \frac{x'^2}{\sigma^2}}$$

$$-\ln(2) = -\frac{1}{2} \frac{x'^2}{\sigma^2}$$

$$2 \cdot \ln(2) \cdot \sigma^2 = x'^2$$

Da die *FWHM* nun $2 \times |x' - x_0|$ ist, gilt:

$$FWHM = 2 \cdot \sqrt{2 \cdot \ln(2)} \cdot \sigma$$

Nun muss noch der in IGOR verwendete Parameter *width* berücksichtigt werden:

$$width = \sqrt{2} \frac{FWHM}{2\sqrt{2 \cdot \ln(2)}} = \frac{FWHM}{2\sqrt{\ln(2)}}.$$

Und damit folgt:

$$FWHM = width \cdot 2\sqrt{\ln(2)} = width \cdot 1.6651. \quad (9.2)$$

Hinweis: In diesem Falle addieren sich die Halbwertsbreiten durch $\Gamma_c^2 = \Gamma_a^2 + \Gamma_b^2$.

Bestimmung der Facettenbreite aus LEED-Reflexen

Die Bestimmung von Facettenbreiten auf untersuchten Oberflächenstrukturen anhand der Halbwertsbreite von LEED-Reflexen ist eine einfache und schnelle Methode um Aussagen über die Oberflächenmorphologie zu treffen. Zur Bestimmung des Zusammenhangs wird zuerst der zum ersten Intensitätsminimum eines Beugungsbildes (destruktive Interferenz) gehörende Impulsübertrag berechnet. Die Beugung an einer Facette wird hier als Beugung am Einfachspalt angesehen. Anhand der Beschreibung einer 1D-Beugung am Spalt erhält man, wie in Abb. 9.2a) dargestellt, als Kriterium für destruktive Interferenz, d. h. das Minimum im Intensitäts-Profil, die Bedingung, dass der Weglängenunterschied $\Delta s = n \cdot \lambda$ sein muss. Damit folgt:

$$\sin(\varphi_{1. \text{Min}}) = \frac{\lambda}{b} = \frac{2\pi}{k_i b}. \quad (9.3)$$

Auf dem Schirm liegt das erste Minimum nun Δk vom Mittelpunkt bzw. vom Zentralreflex entfernt. Damit erhält man bekannterweise:

$$\tan(\varphi_{1. \text{Min}}) = \frac{\Delta k_{1. \text{Min}}}{k_i} \quad (9.4)$$

und es folgt ein Impulsübertrag $\Delta k_{1. \text{Min}}$ für den Beugungswinkel des ersten Minimums $\varphi_{1. \text{Min}}$ von

$$\Delta k_{1. \text{Min}} = \frac{2\pi}{b} \cdot \frac{1}{\cos(\varphi_{1. \text{Min}})} \approx \frac{2\pi}{b}. \quad (9.5)$$

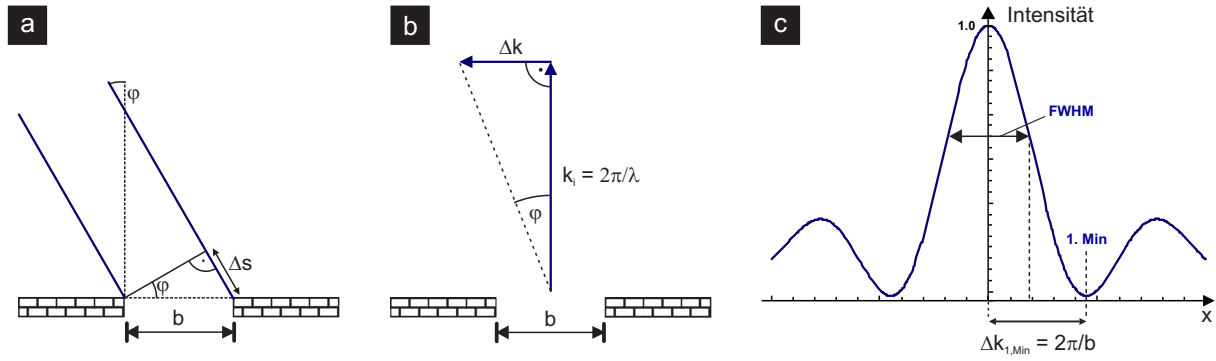


Abbildung 9.2: a) Zusammenhang zwischen Beugungswinkel φ und dem Weglängenunterschied Δs . b) Zusammenhang zwischen Impulsübertrag Δk und einfallendem Impuls k_i . c)

Im nächsten Schritt ist der Intensitätsverlauf analytisch zu beschreiben. Die Beschreibung des Intensitätsverlaufs eines von einem Einzelspalt erzeugten Beugungsmusters geschieht mittels dem Quadrat der *Sinus Cardinalis (Sinc-) Funktion* $\text{sinc}(x) = \frac{\sin(x)}{x}$. Diese Funktion ist in Abb. 9.2c) dargestellt. Das erste Minimum der Funktion kann durch die Nullstelle der ersten Ableitung gefunden werden und wird numerisch zu

$$x_{1. \text{Min}} = 3.14159$$

bestimmt, was dem 1. Minimum bei $\Delta k = \frac{2\pi}{b}$ entspricht. Der für uns nun interessante Wert der Halbwertsbreite liegt bei $2 \times x_{\text{HWB}}$, wobei x_{HWB} die x-Position ist, bei der $\left(\frac{\sin(x)}{x}\right)^2$ auf einen Funktionswert von 0,5 abgefallen ist. Diesen Wert erhält man numerisch zu

$$x_{\text{HWB}} = 1.39156,$$

was bedeutet das sich die Stelle x_{HWB} beim

$$\frac{1.39156}{3.14159} = 0.44295$$

-fachen von $x_{1. \text{Min}}$ befindet. Um nun von der *FWHM* des gemessenen Reflexprofils auf die Breite des Spalts (bzw. der Facettenbreite) schließen zu können, muss dieses Verhältnis berücksichtigt werden:

$$b \approx \frac{2\pi}{\Delta k_{1. \text{Min}}} = \frac{2\pi}{FWHM} \cdot 2 \cdot 0.44295 = \frac{5.56623}{FWHM}. \quad (9.6)$$

Abbildung zu Kap. 6

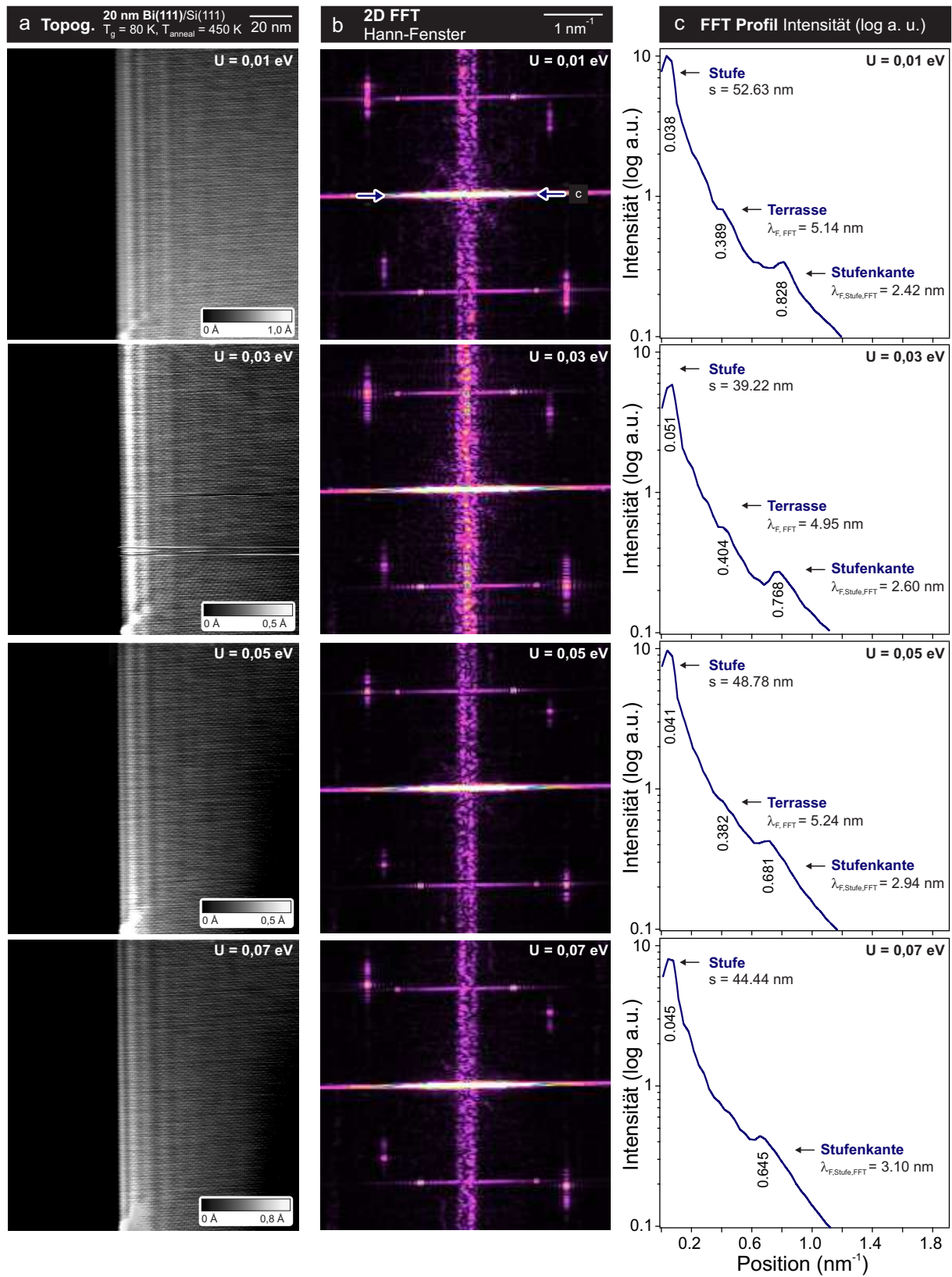


Abbildung 9.3: a) STM-Messungen einer Bi(111)-Stufenkante eines 20 nm dicken Bi(111)-Films für verschiedene Tunnelspannungen U_{Bias} . b) FFT der in a) dargestellten Messungen. c) Linienprofile durch die 2D-FFT-Daten entlang der in b) markierten Richtung. Hierbei wurde über drei Pixel gemittelt. Identifiziert sind auftretende Periodizitäten für die charakteristische Wellenlänge an der Stufenkante und auf der Bi-Terrasse.

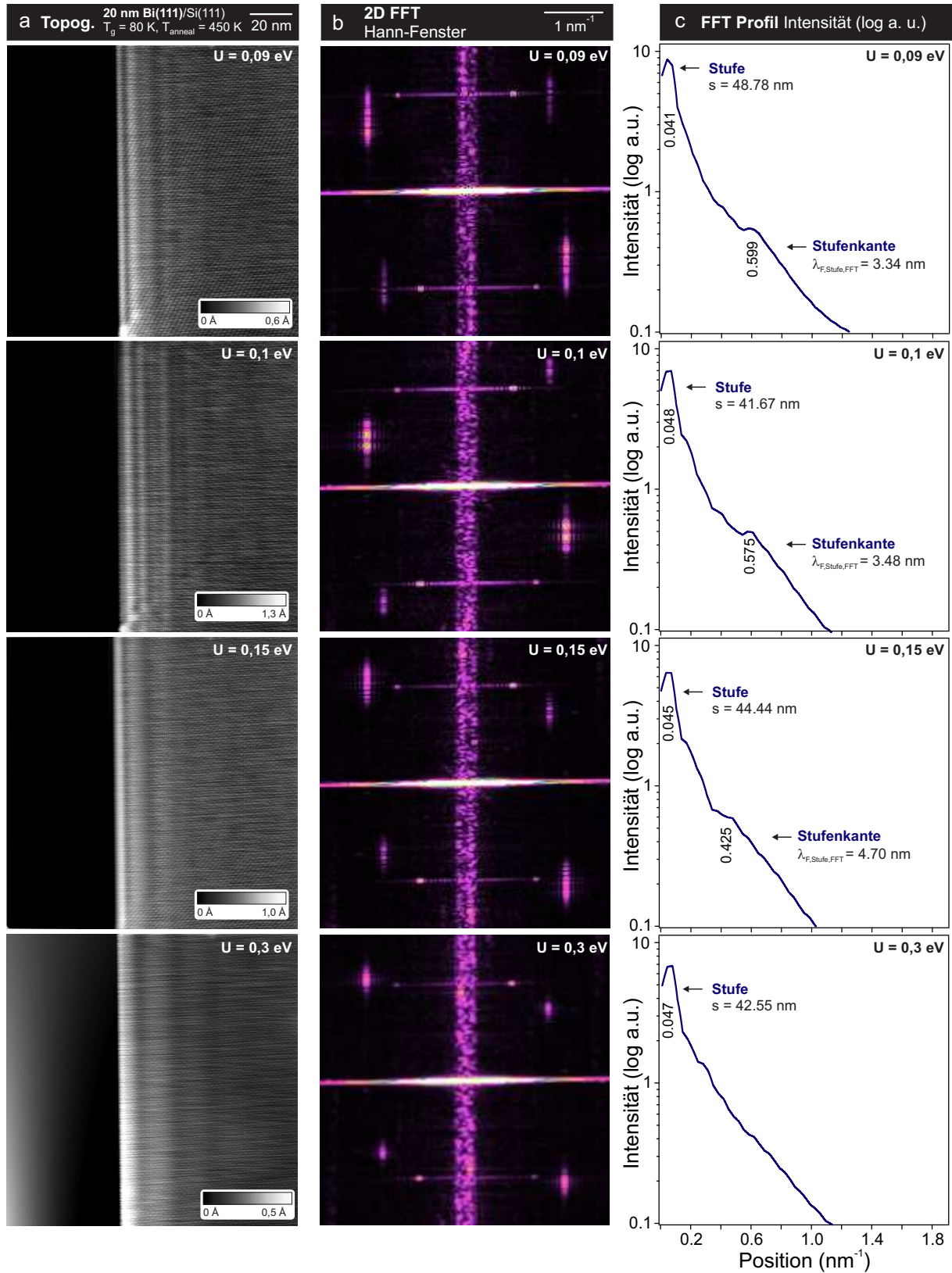


Abbildung 9.4: a) STM-Messungen einer Bi(111)-Stufenkante eines 20 nm dicken Bi(111)-Films für verschiedene Tunnelspannungen U_{Bias} . b) FFT der in a) dargestellten Messungen. c) Linienprofile durch die 2D-FFT-Daten entlang der in b) markierten Richtung. Hierbei wurde über drei Pixel gemittelt. Identifiziert sind auftretende Periodizitäten für die charakteristische Wellenlänge an der Stufenkante und auf der Bi-Terrasse.

Abbildung zu Kap. 7

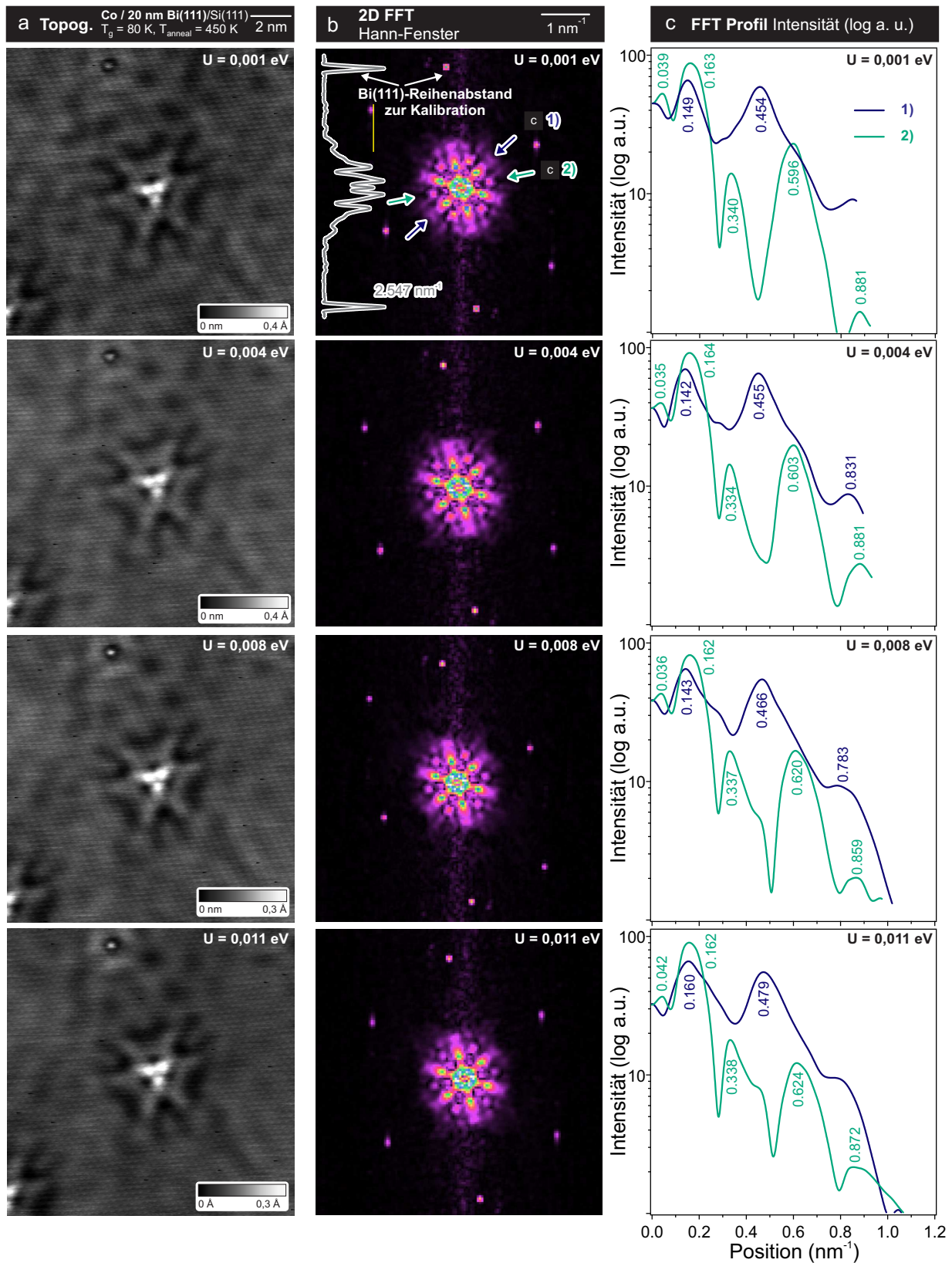


Abbildung 9.5: a) STM-Messungen eines Co-Substrat-Atoms in einem 20 nm dicken Bi(111)-Film für verschiedene Tunnelspannungen U_{Bias} . b) FFT der in a) dargestellten Messungen. c) Linienprofile durch die 2D-FFT-Daten entlang der beiden in b) markierten Richtung. Hierbei wurde über drei Pixel gemittelt. Identifiziert sind auftretende Periodizitäten für die charakteristische Wellenlängen.

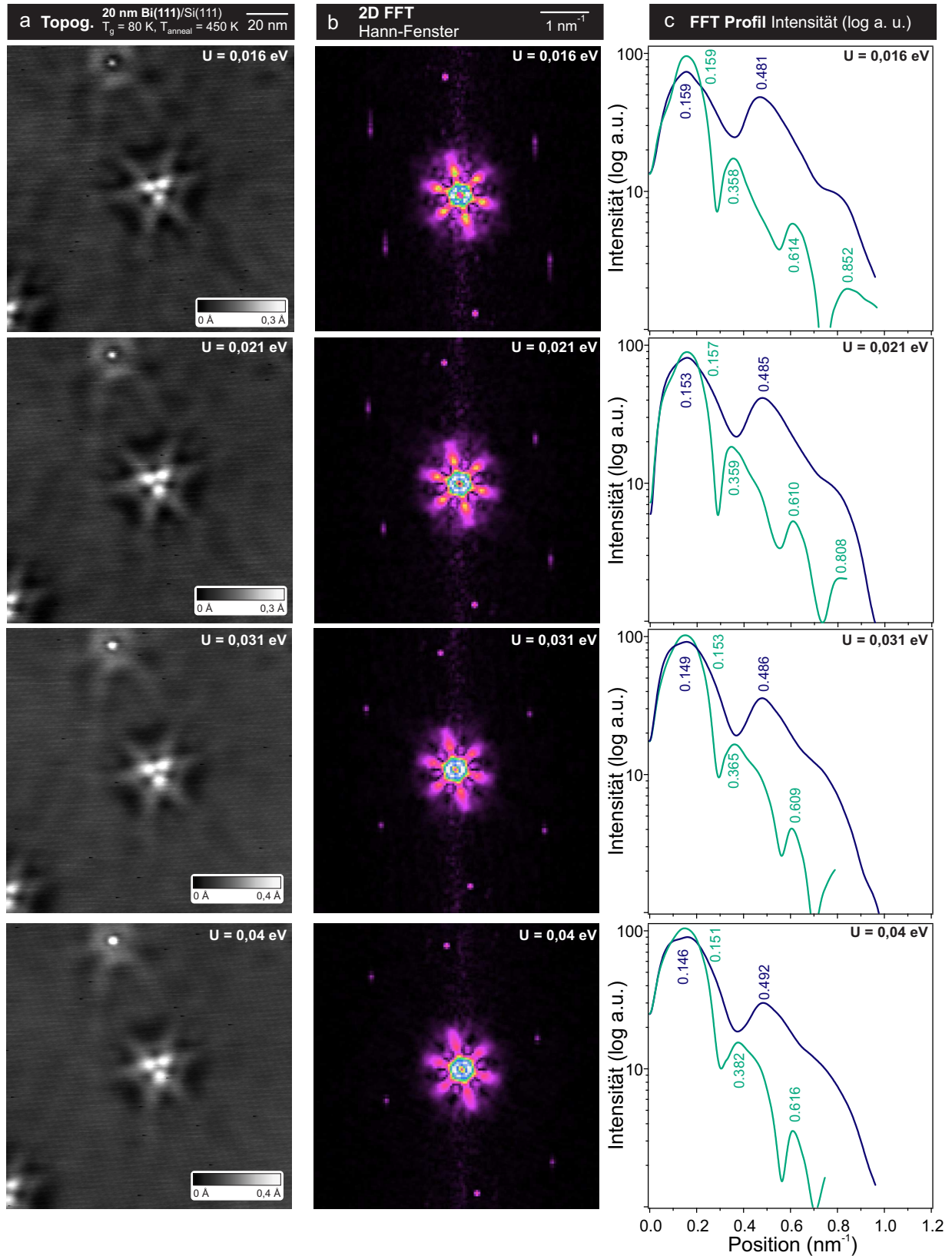


Abbildung 9.6: a) STM-Messungen eines Co-Subsorbats in einem 20 nm dicken Bi(111)-Film für verschiedene Tunnelspannungen U_{Bias} . b) FFT der in a) dargestellten Messungen. c) Linienprofile durch die 2D-FFT-Daten entlang der beiden in b) markierten Richtung. Hierbei wurde über drei Pixel gemittelt. Identifiziert sind auftretende Periodizitäten für die charakteristische Wellenlängen.

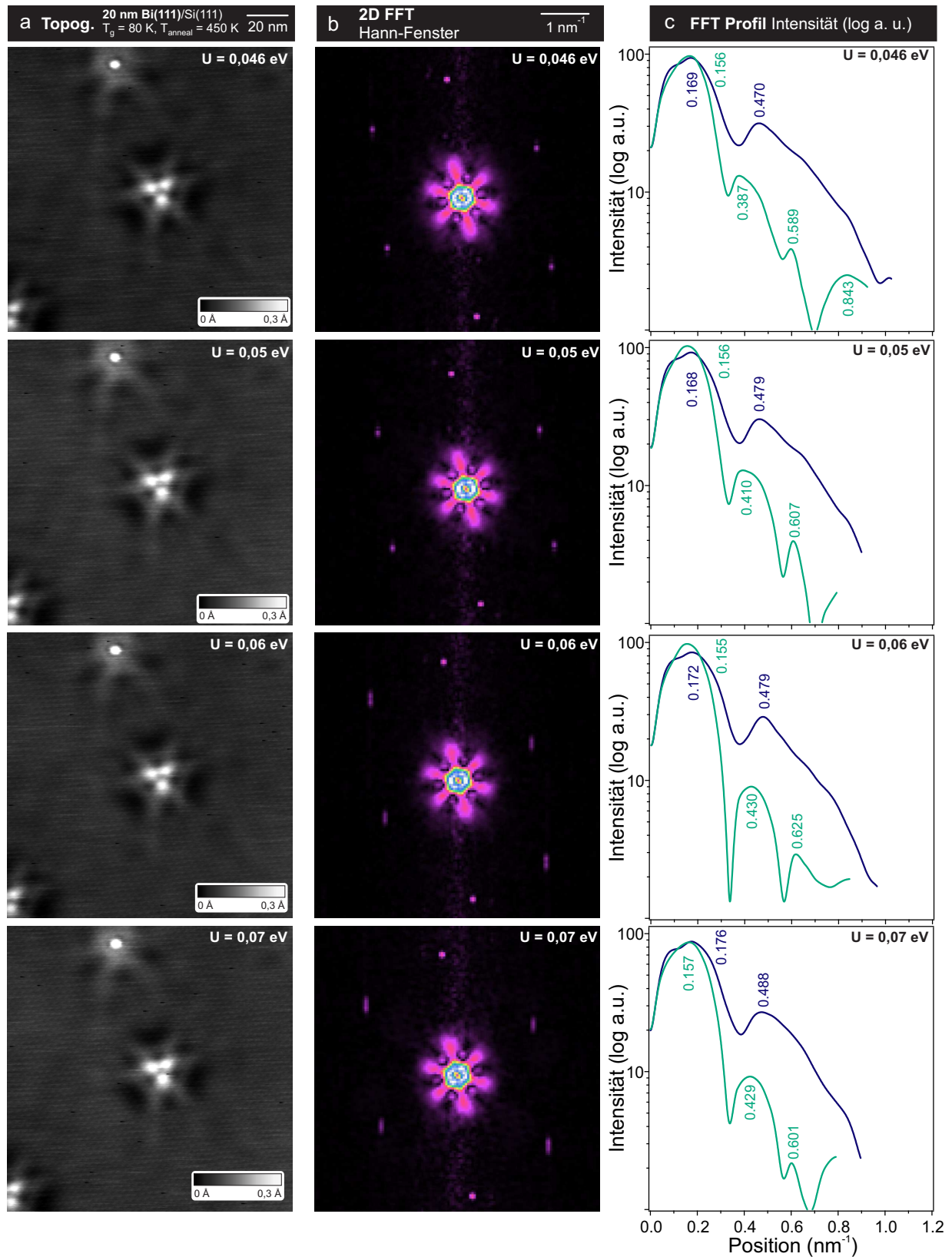


Abbildung 9.7: a) STM-Messungen eines Co-Subsorbate-Atoms in einem 20 nm dicken Bi(111)-Film für verschiedene Tunnelspannungen U_{Bias} . b) FFT der in a) dargestellten Messungen. c) Linienprofile durch die 2D-FFT-Daten entlang der beiden in b) markierten Richtung. Hierbei wurde über drei Pixel gemittelt. Identifiziert sind auftretende Periodizitäten für die charakteristische Wellenlängen.

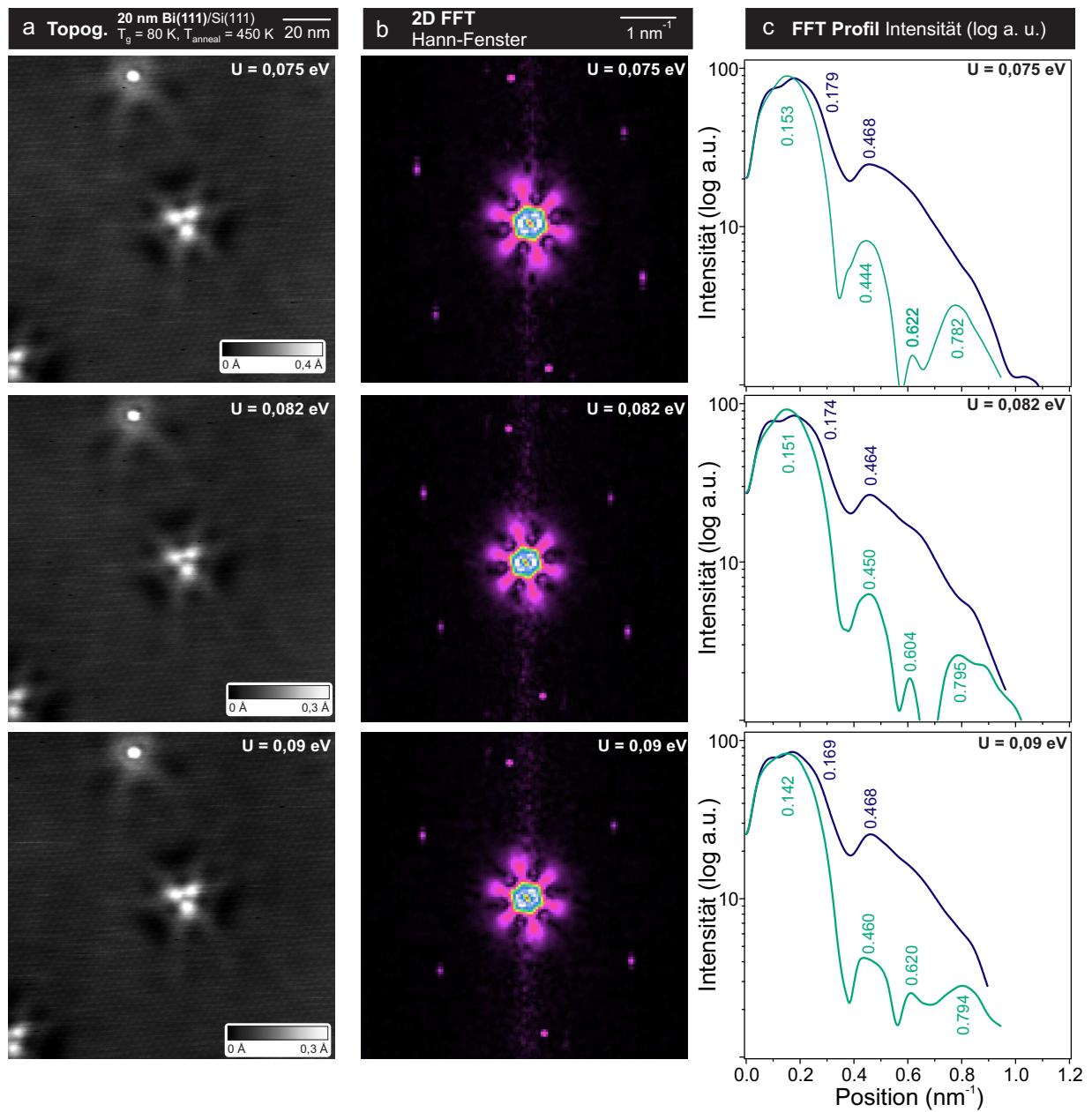


Abbildung 9.8: a) STM-Messungen eines Co-Subsorbat-Atoms in einem 20 nm dicken Bi(111)-Film für verschiedene Tunnelspannungen U_{Bias} . b) FFT der in a) dargestellten Messungen. c) Linienprofile durch die 2D-FFT-Daten entlang der beiden in b) markierten Richtung. Hierbei wurde über drei Pixel gemittelt. Identifiziert sind auftretende Periodizitäten für die charakteristische Wellenlängen.

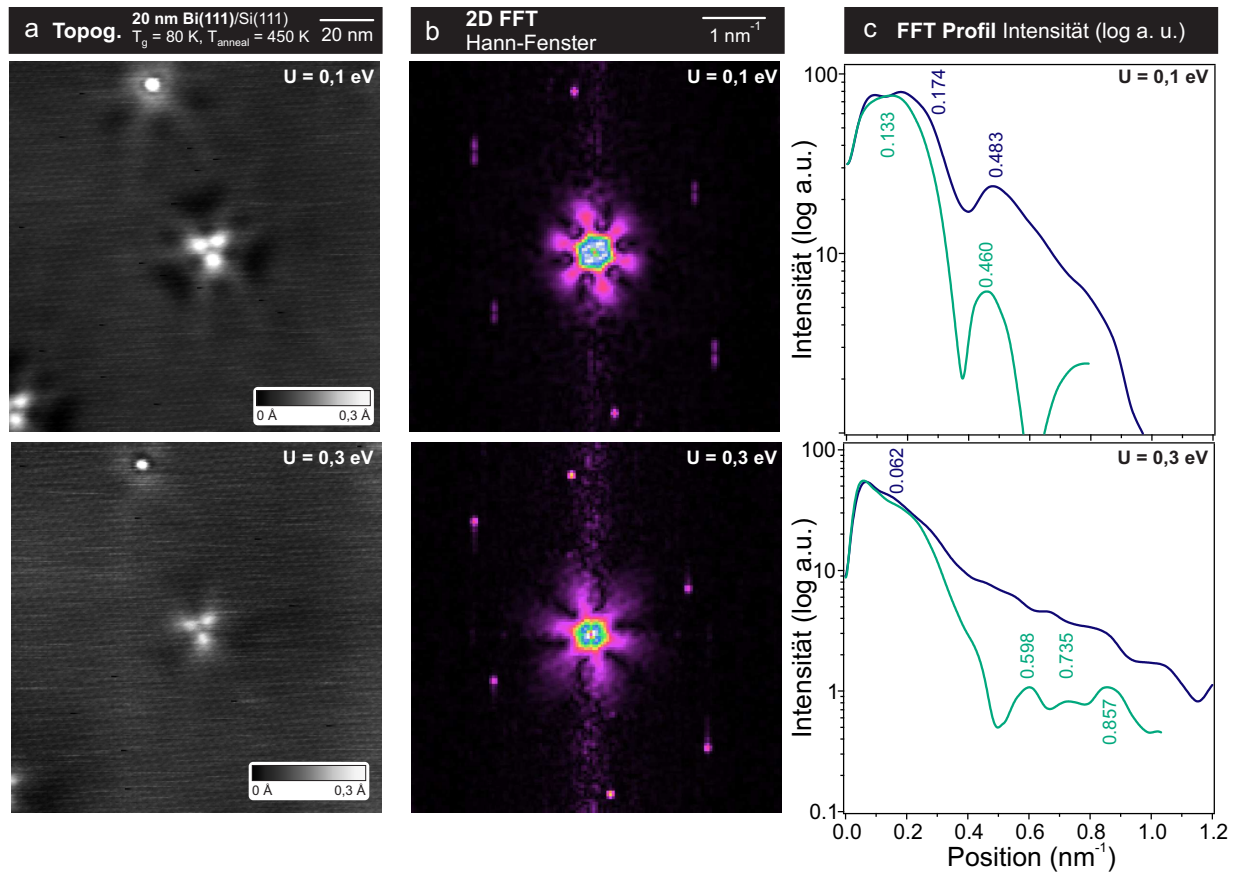


Abbildung 9.9: a) STM-Messungen eines Co-Subsorbat-Atoms in einem 20 nm dicken Bi(111)-Film für verschiedene Tunnelspannungen U_{Bias} . b) FFT der in a) dargestellten Messungen. c) Linienprofile durch die 2D-FFT-Daten entlang der beiden in b) markierten Richtung. Hierbei wurde über drei Pixel gemittelt. Identifiziert sind auftretende Periodizitäten für die charakteristische Wellenlängen.

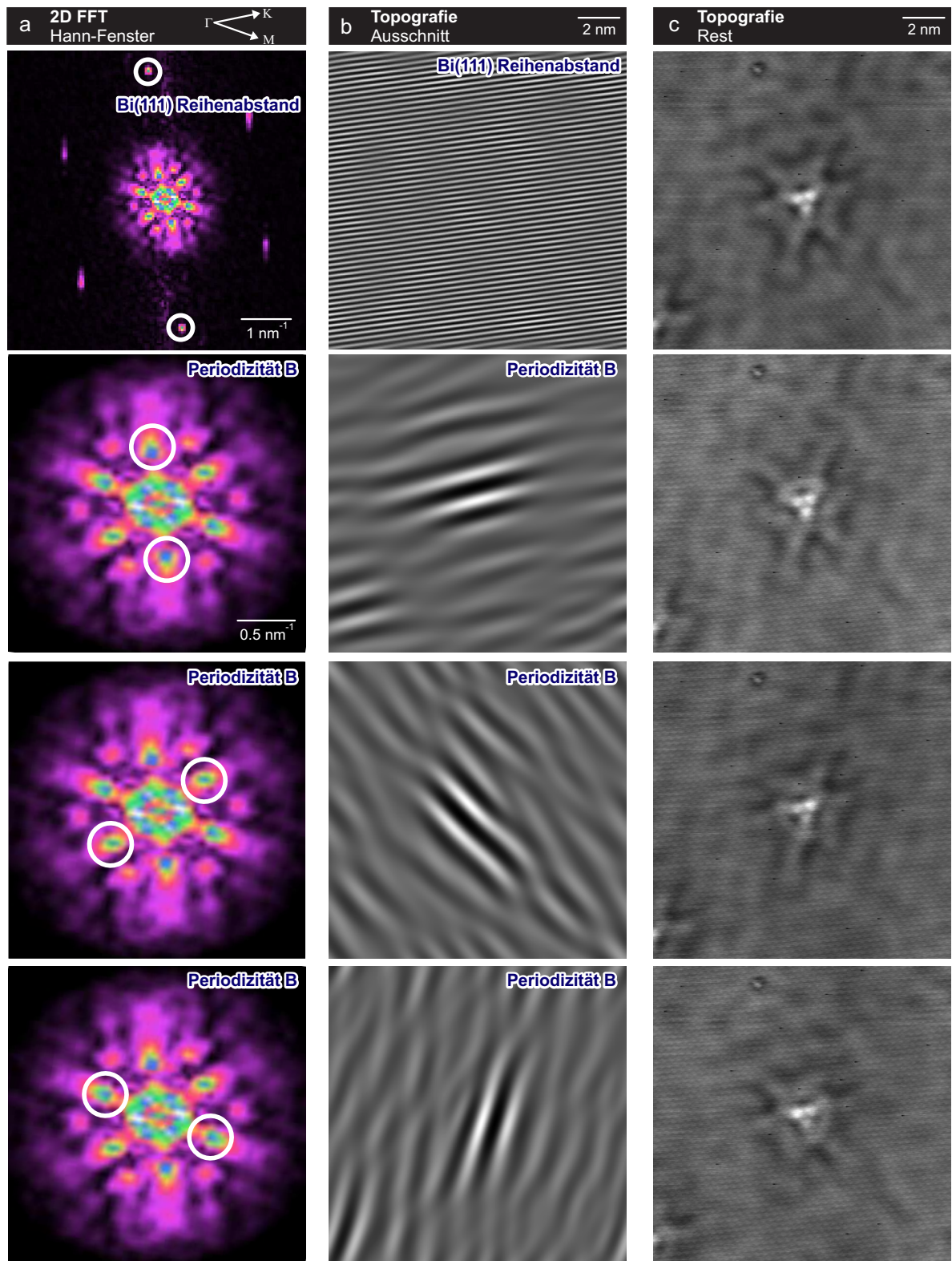


Abbildung 9.10: a) FFT der in Abb. 7.6 dargestellten, atomar aufgelösten STM-Messung eines einzelnen eingebauten Co-Substrat-Atoms in einer Bi(111)-Oberfläche bei $U_{\text{Bias}} = 10 \text{ meV}$. Markiert sind jeweils die Bereiche, die in b) rücktransformiert dargestellt sind. b) zeigt folglich die entsprechend der Markierungen im Realraum auftretenden Periodizitäten. c) stellt die Differenz aus dem ausgewählten Bereich und der ursprünglichen STM-Messung dar.

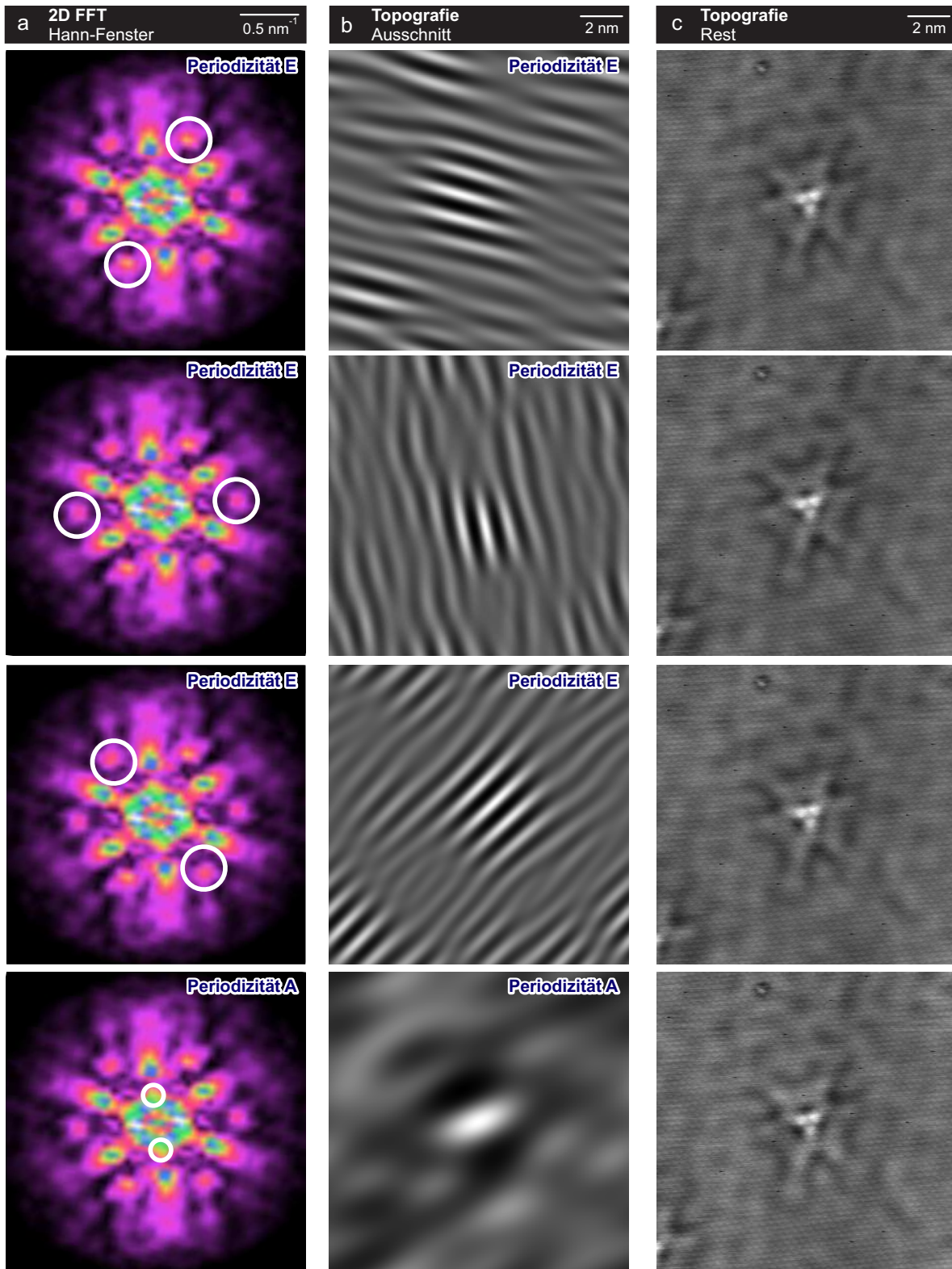


Abbildung 9.11: a) FFT der in Abb. 7.6 dargestellten, atomar aufgelösten STM-Messung eines einzelnen eingebauten Co-Subsorbat-Atoms in einer Bi(111)-Oberfläche bei $U_{\text{Bias}} = 10 \text{ meV}$. Markiert sind jeweils die Bereiche, die in b) rücktransformiert dargestellt sind. b) zeigt folglich die entsprechend der Markierungen im Realraum auftretenden Periodizitäten. c) stellt die Differenz aus dem ausgewählten Bereich und der ursprünglichen STM-Messung dar.

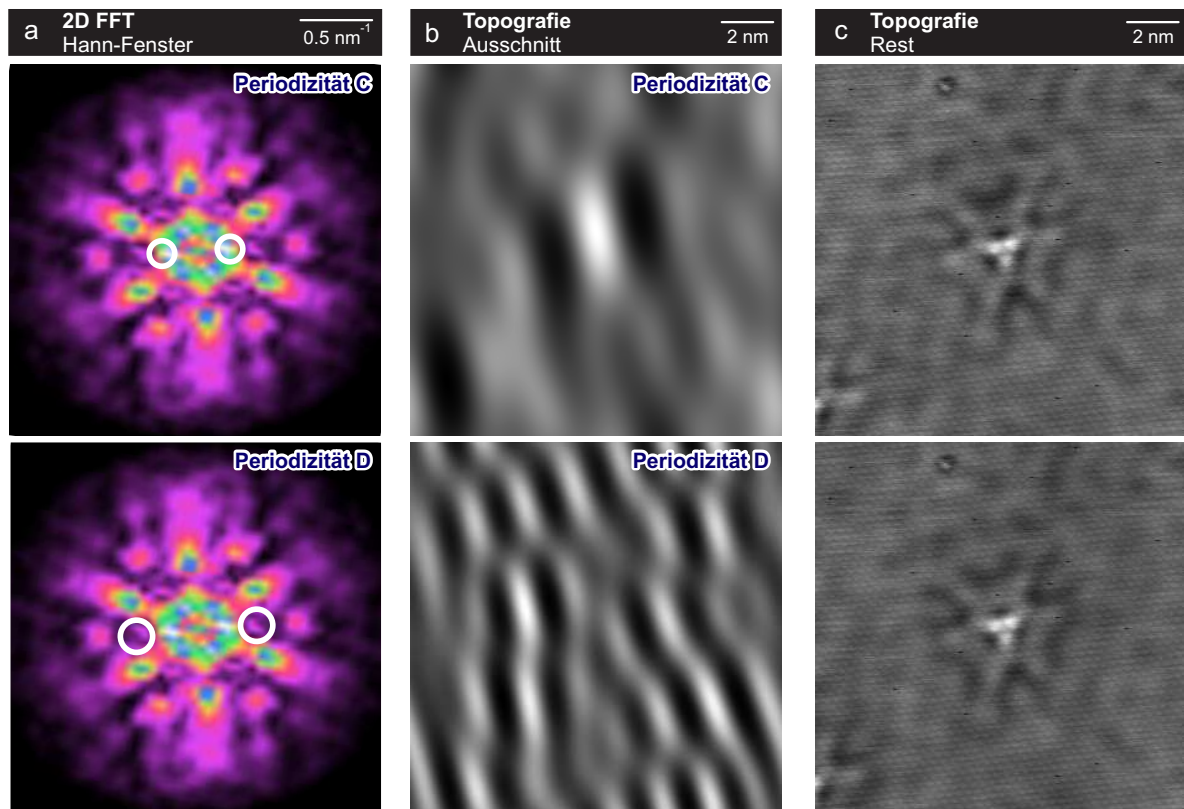


Abbildung 9.12: a) FFT der in Abb. 7.6 dargestellten, atomar aufgelösten STM-Messung eines einzelnen eingebauten Co-Subsorbit-Atoms in einer Bi(111)-Oberfläche bei $U_{\text{Bias}} = 10 \text{ meV}$. Markiert sind jeweils die Bereiche, die in b) rücktransformiert dargestellt sind. b) zeigt folglich die entsprechend der Markierungen im Realraum auftretenden Periodizitäten. c) stellt die Differenz aus dem ausgewählten Bereich und der ursprünglichen STM-Messung dar.

Publikationsliste

- **C. Klein**, T. Nabbefeld, H. Hattab, D. Meyer, G. Jnawali, M. Kammler, F.-J. Meyer zu Heringdorf, A. Golla-Franz, B. H. Müller, Th. Schmidt, M. Henzler, and M. Horn-von Hoegen, “*Lost in reciprocal space? Determination of the scattering condition in spot profile analysis low-energy electron diffraction*”, Rev. of Sci. Instr. **82**, 035111 (2011)
- H. Hattab, A. T. N’Diaye, D. Wall, **C. Klein**, G. Jnawali, J. Coraux, C. Busse, R. van Gastel, B. Poelsema, T. Michely, F.-J. Meyer zu Heringdorf, and M. Horn-von Hoegen, “*Interplay of Wrinkles, Strain, and Lattice Parameter in Graphene on Iridium*”, Nano Lett. **12**, 678–682 (2012)
- G. Jnawali, **C. Klein**, Th. Wagner, H. Hattab, P. Zahl, D. P. Acharya, P. Sutter, A. Lorke, and M. Horn-von Hoegen, “*Manipulation of Electronic Transport in the Bi(111) Surface State*”, Phys. Rev. Lett. **108**, 266804 (2012)
- T. Payer, **C. Klein**, M. Acet, V. Ney, M. Kammler, F.-J. Meyer zu Heringdorf, M. Horn-von Hoegen, “*High-Quality Epitaxial Bi(111) Films on Si(111) by Isochronal Annealing*”, Thin Solid Films **520**, 6905 (2012)
- D. Lükermann, S. Sologub, H. Pfnür, **C. Klein**, M. Horn-von Hoegen, and C. Tegenkamp, “*Scattering at magnetic and non-magnetic impurities on surfaces with strong spin-orbit coupling*”, Phys. Rev. B **86**, 195432 (2012)
- D. Lükermann, S. Sologub, H. Pfnür, **C. Klein**, M. Horn-von Hoegen, and C. Tegenkamp, “*Effect of adsorbed magnetic and non-magnetic atoms on electronic transport through surfaces with strong spin-orbit coupling*”, Mat. Wiss. U. Werkstofftech. **44** (2-3), 2010 (2013)
- F. Sojka, M. Meissner, C. Zwick, R. Forker, M. Vyshnepolsky, **C. Klein**, M. Horn-von Hoegen and T. Fritz, “*To tilt or not to tilt: Correction of the distortion caused by inclined sample surfaces in low-energy electron diffraction*”, Ultramicroscopy **133**, 34-40 (2013)
- **C. Klein**, I. Heidmann, T. Nabbefeld, M. Speckmann, T. Schmidt, F.-J. Meyer zu Heringdorf, J. Falta and M. Horn-von Hoegen, “*Al induced faceting of Si(113)*”, Surface Science **618**, 109-114 (2013)
- M. Vyshnepolsky, **C. Klein**, F. Klasing, A. Hanisch-Blicharski and M. Horn-von Hoegen, “*Epitaxial growth of the topological insulator Bi₂Se₃ on Si(111): Growth mode, lattice parameter, and strain state*”, Appl. Phys. Lett. **103**, 111909 (2013)
- **C. Klein**, M. Vyshnepolsky, A. Kompch, F. Klasing, A. Hanisch-Blicharski, M. Winterer and M. Horn-von Hoegen, “*Strain State, Film and Surface Morphology of Epitaxial Topological Insulator Bi₂Se₃ Films*”, Thin Solid Films **564**, 241-245 (2014)
- **C. Klein**, N.-J. Vollmers, U. Gerstmann, P. Zahl, D. Lükermann, G. Jnawali, H. Pfnür, C. Tegenkamp, P. Sutter, W. G. Schmidt and M. Horn-von Hoegen, “*Barrier-free sub-surface incorporation of 3d metal atoms into Bi(111) films*”, Phys. Rev. B **91**, 195441 (2015)

Konferenzbeiträge

- I. Heidmann, M. Speckmann, T. Schmidt, T. Nabbefeld, **C. Klein**, M. Horn-von Hoegen and J. Falta, “*Aluminium induced facetting of Si(113) studied by SPA-LEED and AFM*”, DPG Frühjahrstagung, März 2010, Regensburg (Poster)
- **C. Klein** and M. Horn-von Hoegen, “*Generation and modification of dislocation networks on Ge/Si(111)*”, Internationaler SFB Workshop, September 2010, Kloster Schöntal (Poster)
- **C. Klein**, M. Kammler and M. Horn-von Hoegen, “*Self-organisation of 2D nanoscale templates on Ge/Si(111) heterostructures*”, DPG Frühjahrstagung, März 2011, Dresden (Poster)
- H. Hattab, **C. Klein**, D. Meyer, D. Wall, F.-J. Meyer zu Heringdorf and M. Horn-von Hoegen, “*Morphology of Graphene Layers on Ir(111) Studied by SPA-LEED*”, SFB Summerschool, Juli 2011, Waldbreitbach (Poster)
- **C. Klein**, “*Manipulation geschützter Oberflächenzustände in Bi/Bi(111)/Si(001)*”, Nationaler SFB Workshop, September 2011, Remagen (Vortrag)
- M. Wolff, F. Klasing, **C. Klein**, P. Zahl, F.-J. Meyer zu Heringdorf and M. Horn-von Hoegen, “*Coneshaped SPA-LEED*”, SPA-LEED Workshop, Universität Twente, Januar 2012, Enschede, Niederlande (Poster)
- **C. Klein**, “*SPA-LEED study of morphological defects and strain state in single layer graphene on Ir(111)*”, SPA-LEED Workshop, Universität Twente, Januar 2012, Enschede, Niederlande (Vortrag)
- **C. Klein**, “*SPA-LEED study of morphological defects and strain state in single layer graphene on Ir(111)*”, DPG Frühjahrstagung, Februar 2012, Berlin (Vortrag)
- **C. Klein**, G. Jnawali, H. Hattab, D. P. Acharya, P. Zahl, P. Sutter, A. Lorke and M. Horn-von Hoegen, “*Impurity induced electronic scattering in the protected surface state of Bi(111)*”, ECOS29, September 2012, Edinburgh, Schottland (Poster)
- **C. Klein**, “*SPA-LEED study of morphological defects and strain state in single layer graphene on Ir(111)*”, ECOS29, September 2012, Edinburgh, Schottland (Vortrag)
- F. Sojka, M. Meissner, C. Zwick, R. Forker, **C. Klein**, M. Horn-von Hoegen and T. Fritz, “*Determination and Correction of Distortions and Systematic Errors in LEED*”, DPG Frühjahrstagung, März 2013, Regensburg (Poster)
- M. Vyshnepolsky, **C. Klein**, A. Hanisch-Blicharski and M. Horn-von Hoegen, “*Bi₂Se₃ films on Si(111): Growth optimization and in-situ SPA-LEED measurements*”, DPG Frühjahrstagung, März 2013, Regensburg (Poster)
- **C. Klein**, P. Zahl, N. Vollmers, U. Gerstmann, D. Lückermann, D. P. Acharya, P. Sutter, H. Pfnür, C. Tegenkamp, W. G. Schmidt and M. Horn-von Hoegen, “*Barrier free sub-surface incorporation of magnetic impurities into the Bi(111) surface: Manipulation of the protected surface state*”, DPG Frühjahrstagung, März 2013, Regensburg (Poster)
- P. Kröger, D. Lückermann, S. Sologub, H. Pfnür, M. Horn-von Hoegen, **C. Klein** and C. Tegenkamp, “*Tb on Bi thin films – conductivity and surface diffusion*”, DPG Frühjahrstagung, März 2013, Regensburg (Poster)

- **C. Klein**, N. J. Vollmers, P. Zahl, U. Gerstmann, G. Jnawali, P. Sutter, W. G. Schmidt and M. Horn-von Hoegen, “*Barrier-free sub-surface incorporation of single impurities into the Bi(111) surface*”, DOE review of the CFN, September 2013, Upton, New York, USA (Poster)
- **C. Klein**, “*Precision determination of lattice constants by SPA-LEED*”, SPA-LEED Workshop, September 2013, Universität Bonn (eingeladener Vortrag)
- M. Vyshnepolsky, **C. Klein**, F. Klasing, A. Hanisch-Blicharski, A. Kompch, M. Winterer and M. Horn-von Hoegen, “*Change of Lattice Constant in epitaxial growth of Bi₂Se₃*“, SPA-LEED Workshop, September 2013, Universität Bonn (Poster)
- **C. Klein**, “*Mysterious Single Black Defects*”, Januar 2014, Universität Bremen (eingeladener Vortrag)
- **C. Klein**, “*Epitaxial growth of the topological insulator Bi₂Se₃ on Si(111): Growth mode, lattice parameter, and strain state*“, DPG Frühjahrstagung, April 2014, Dresden (Poster)
- **C. Klein**, “*Barrier-free sub-surface incorporation of magnetic impurities into the Bi(111)-surface: Manipulation of the protected surface state - Experiment*“, DPG Frühjahrstagung, April 2014, Dresden (Vortrag)

Literaturverzeichnis

- [1] D. D. Awschalom, D. Loss, und N. Samarth, editors, *Semiconductor Spintronics and Quantum Computation (NanoScience and Technology)*, Springer, (2002).
- [2] I. Zutic, J. Fabian, und S. D. Sarma, *Spintronics: Fundamentals and applications*, Rev. Mod. Phys. **76**, 323 (2004).
- [3] D. D. Awschalom und M. E. Flatte, *Challenges for semiconductor spintronics*, Nature Phys. **3**, 153–159 (2007).
- [4] S. Datta und B. Das, *Electronic analog of the electro-optic modulator*, Appl. Phys. Lett. **56**, 665 (1990).
- [5] M. D. Barrett, J. Chiaverini, T. Schaetz, J. Britton, W. M. Itano, J. D. Jost, E. Knill, C. Langer, D. Leibfried, R. Ozeri, und D. J. Wineland, *Deterministic quantum teleportation of atomic qubits*, Nature **429**, 737–739 (2004).
- [6] Y.-H. Kim, S. P. Kulik, und Y. Shih, *Quantum teleportation of a polarization state with a complete bell state measurement*, Phys. Rev. Lett. **86**, 1370 (2001).
- [7] N. Gisin und H. Bechmann-Pasquinucci, *Bell inequality, bell states and maximally entangled states for n qubits*, Physics Letters A **246**, 1–6 (1998).
- [8] H. Gobrecht, K.E. Boeters, und G. Pantzer, *Crystal structure and electrical properties of bismuth selenides Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3* , Z. Phys. **177**, 68–83 (1964).
- [9] William K. Wootters, *Entanglement of formation of an arbitrary state of two qubits*, Phys. Rev. Lett. **80**(10), 2245 (1998).
- [10] Y. Makhlin, G. Schön, und A. Shnirman, *Josephson-junction qubits with controlled couplings*, Nature **398**, 305–307 (1999).
- [11] Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H.-Y. Chiu, A. Grill, und Ph. Avouris, *100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene*, Science **327**, 662 (2010).
- [12] J. B. Oostinga, H. B. Heersche, X. Liu, A. F. Morpurgo, und L. M. K. Vandersypen, *Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices nature materials*, Nature Materials **7**, 151–157 (2007).
- [13] J. K. Park, S. M. Song, J. H. Mun, und B. J. Cho, *Graphene gate electrode for mos structure-based electronic devices*, Nano Letters **11**(12), 5384 (2011).
- [14] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, und A. Y. Cho, *Quantum cascade laser*, Science **264**, 553–556 (1994).
- [15] N. Holonyak, R. M. Kolbas, R. D. Dupuis, und P. D. Dapkus, *Quantum-well heterostructure lasers*, Quantum Electronics **16**(2), 170–186 (1980).

- [16] V. Mitin, V. Kochelap, und M. A. Strosio, *Quantum Heterostructures: Microelectronics and Optoelectronics*, Cambridge University Press, (1999).
- [17] F. Qian, Y. Li, S. Gradecarionak, H.-G. Park, Y. Dong, Y. Ding, Z. L. Wang, und C. M. Lieber, *Multi-quantum-well nanowire heterostructures for wavelength-controlled lasers*, Nature Materials **7**, 701–706 (2008).
- [18] R. R. Schaller, *Moore's law: past, present and future*, Spectrum **34**(6), 52–59 (1997).
- [19] G. E. Moore, *Cramming more components onto integrated circuits*, Electronics **38**(8), 114–117 (1965).
- [20] G. E. Moore, *Lithography and the future of moore's law*, Proceedings - SPIE2440, Optical/Laser Microlithography VIII (1995).
- [21] G. E. Moore, *No exponential is forever-but we can delay forever*, IBM Academy of Technology - Annual Meeting (2003).
- [22] K. von Klitzing, *The quantized hall effect*, Rev. Mod. Phys. **58**, 519 (1986).
- [23] M. Z. Hasan und C. L. Kane, *Colloquium: Topological insulators*, The American Physical Society page 3045 (2010).
- [24] J. Voit, *One-dimensional fermi liquids*, Rep. Prog. Phys. **58**, 977–1116 (1994).
- [25] Y. L. Chen, J.-H. Chu, J. G. Analytis, Z. K. Liu, K. Igarashi, H.-H. Kuo, X. L. Qi, S. K. Mo, R. G. Moore, D. H. Lu, M. Hashimoto, T. Sasagawa, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, und Z. X. Shen, *Massive dirac fermion on the surface of a magnetically doped topological insulator*, Science **329**, 659–662 (2010).
- [26] Su-Yang Xu, Y. Xia, L. A. Wray, S. Jia, F. Meier, J. H. Dil, J. Osterwalder, B. Slomski, A. Bansil, H. Lin, R. J. Cava, und M. Z. Hasan, Science **332**, 560–564 (2011).
- [27] Y. L. Chen, J. G. Analytis, J. H. Chu, Z.K. Liu, S.K. Mo, X. L. Qi, H.J. Zhang, D.H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, und Z.-X. Shen, *Experimental realization of a three-dimensional topological insulator Bi_2Te_3* , Science **325**, 178 (2009).
- [28] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y.S. Hor, R.J. Cava, und M. Z. Hasan, *A topological dirac insulator in a quantum spin hall phase*, Nature **452**, 970 (2008).
- [29] D. Hsieh, Y. Xia, L. Wray, D. Qian, A. Pal, J.H. Dil, J. Osterwalder, F. Meier, G. Bihlmayer, C.L. Kane, Y.S. Hor, R.J. Cava, und M.Z. Hasan, *Observation of unconventional quantum spin textures in topological insulators*, Science **323**, 919 (2009).
- [30] T. Hirahara, K. Miyamoto, I. Matsuda, T. Kadono, A. Kimura, T. Nagao, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, S. Qiao, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, und S. Hasegawa, *Direct observation of spin splitting in bismuth surface states*, Phys. Rev. B **76**(15), 153395 (2007).
- [31] G. Jnawali, Th. Wagner, H. Hattab, R. Möller, und M. Horn-von Hoegen, *Nucleation and initial growth in the semimetallic homoepitaxial system of Bi on Bi(111)*, Phys. Rev. B **79**, 193306 (2009).
- [32] G. Jnawali, H. Hattab, C. A. Bobisch, A. Bernhart, E. Zubkov, R. Möller, und M. Horn-von Hoegen, *Homoepitaxial growth of Bi(111)*, Phys. Rev. B **78**, 035321 (2008).

-
- [33] G. Jnawali, H. Hattab, B. Krenzer, und M. Horn-von Hoegen, *Lattice accommodation of epitaxial Bi(111) films on Si(001) studied with SPA-LEED and AFM*, Phys. Rev. B **74**, 195340 (2006).
- [34] G. Jnawali, T. Wagner, H. Hattab, R. Möller, A. Lorke, und M. Horn von Hoegen, *Two-Dimensional Electron Transport and Scattering in Bi(111) Surface States*, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology **8**, 27–31 (2010).
- [35] Giriraj Jnawali, *Growth, morphology, and conductivity in semimetallic/metallic films on Si(001)*, Dissertation, Universität Duisburg Essen (2009).
- [36] T. Hirahara, I. Matsuda, S. Yamazaki, N. Miyata, S. Hasegawa, und T. Nagao, *Large surface-state conductivity in ultrathin Bi films*, Appl. Phys. Lett. **91**, 202106 (2007).
- [37] Charles Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, (2006).
- [38] C. Weißmantel und H. Claus, *Grundlagen der Festkörperphysik*, Barth, (1995).
- [39] Wilhelm Raith, editor, *Bergmann - Schäfer - Lehrbuch der Experimentalphysik - Band 6: Festkörper*, Walter de Gruyter, New York, (1992).
- [40] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik*, Springer, (2009).
- [41] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, und M. Katayama, *Surface Science: An Introduction*, Springer, (2003).
- [42] P. A. Tipler und G. Mosca, *Physik*, Spektrum Akademischer Verlag, (2004).
- [43] E. Bauer, *Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen, Teil I*, Zeitschrift für Kristallographie **110**, 372–394 (1958).
- [44] E. A. Wood, *Vocabulary of surface crystallography*, Jour. of Appl. Phys. **35**(4), 1306 (1964).
- [45] R. L. Park und H. H. Madden, *Annealing changes on the (100) surface of palladium and their effect on CO adsorption*, Surface Science **11**(2), 188–202 (1968).
- [46] M. Seah und W. A. Dench, *Quantitative electron spectroscopy of surfaces. A standard database for electron inelastic mean free paths in solids.*, Surface Interface Analysis **1**(1), 2 (1979).
- [47] L. de Broglie, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris **177**, 506 (1923).
- [48] L. de Broglie, J. Physique **6**(5), 225 (1927).
- [49] L. de Broglie, *The reinterpretation of wave mechanics*, Foundation of Physics **1**(1), 5–15 (1970).
- [50] C. Davisson und L. H. Germer, *Diffraction of electrons by a crystal of nickel*, Physical Review **30**(6), 705 (1927).
- [51] F. Jona, J. A. Strozier, und W. S. Yang, *Low-energy electron diffraction for surface structure analysis*, Rep. Prog. Phys. **45**, 527–585 (1982).
- [52] M. Horn-von Hoegen, *Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction*, Zeitschrift für Kristallographie **214**, 684–721 (1999).
-

- [53] C. A. Gerken und G. A. Somorjai, Low-energy electron diffraction, In *Characterization of Materials* pages –. John Wiley & Sons, Inc. (2002), URL <http://dx.doi.org/10.1002/0471266965.com085>.
- [54] Klaus Heinz, *LEED and DLEED as modern tools for quantitative surface structure determination*, Rep. Prog. Phys. **58**, 637–704 (1995).
- [55] S. Möllenbeck, *Ultraschnelle zeitaufgelöste Elektronenbeugung an Adsorbatsystemen auf Siliziumoberflächen: Vibrationsanregung in Monolagen und Dynamik von Phasenübergängen*, Dissertation, Universität Duisburg Essen (2011).
- [56] R.L. Park und J.E. Houston, *The effect of registry degeneracy on LEED beam profiles*, Surface Science **18**(2), 213–227 (1969).
- [57] P. P. Ewald, *Zur Theorie der Interferenzen der Röntgenstrahlen*, Phys. Z. **14**, 465–472 (1913).
- [58] B. E. Warren, *X-ray diffraction*, Dover Publications, New York, (1990).
- [59] E. Conrad, L. R. Allen, D. L. Blanchard, und T. Engel, *Effects of inelastic scattering on He diffraction lineshapes*, Surface Science **184**(1-2), 227–254 (1987).
- [60] R. F. Barnes, M. G. Lagally, und M. B. Webb, *Multiphonon scattering of low-energy electrons*, Physical Review **171**(3), 627–633 (1968).
- [61] A. Hanisch-Blicharski, *Ultraschnelle Elektronenbeugung an Oberflächen zur Untersuchung des ballistischen Wärmetransports in nanoskaligen Heterosystemen*, Dissertation, Universität Duisburg Essen (2009).
- [62] W. Moritz und J. Landskron, *Thermal vibrations at surfaces analysed with LEED*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGa, (2003).
- [63] P. Debye, *Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung*, Annalen der Physik **348**(1), 49–92 (1913).
- [64] I. Waller, *Zur Frage der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Interferenz von Röntgenstrahlen*, Zeitschrift für Physik **17**(1), 398–308 (1923).
- [65] H. Hattab, A. T. N’Diaye, D. Wall, C. Klein, G. Jnawali, J. Coraux, C. Busse, R. van Gastel, B. Poelsema, T. Michely, F.-J. Meyer zu Heringdorf, und M. Horn-von Hoegen, *Interplay of wrinkles, strain, and lattice parameter in graphene on iridium*, Nano Letters **12**, 678–682 (2012).
- [66] P. Zahl und M. Horn- von Hoegen, *Third generation cone-shaped SPA-LEED*, Review of Scientific Instruments **73**, 2958 (2002).
- [67] F. Sojka, M. Meissner, C. Zwick, R. Forker, und T. Fritz, *Determination and correction of distortions and systematic errors in low-energy electron diffraction*, Review of Scientific Instruments **84**, 015111 (2013).
- [68] F. Sojka, M. Meissner, C. Zwick, R. Forker, M. Vyshnepolsky, C. Klein, M. Horn-vonHoegen, und T. Fritz, *To tilt or not to tilt: Correction of the distortion caused by inclined sample surfaces in low-energy electron diffraction*, Ultramicroscopy **133**, 35 (2013).
- [69] Bharat Bhushan, editor, *Nanotribology and Nanomechanics*, Springer, (2005).

-
- [70] Roland Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*, Cambridge University Press, (2010).
- [71] Chunli Bai, *Scanning Tunneling Microscopy and Its Applications*, Springer, (2000).
- [72] C. Julian Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, New York Oxford, (1993).
- [73] S.W. Hla, *Scanning tunneling microscopy single atom/molecule manipulation and its application to nanoscience and technology*, Journal of Vacuum Science Technology B **23**(4), 1351 (2005).
- [74] G. Binnig und H. Rohrer, *Scanning tunneling microscopy*, Surface Science **126**(1-3), 236–44 (1983).
- [75] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, und E. Weibel, *Surface studies by scanning tunneling microscopy*, Physical Review Letters **49**, 57–61 (1982).
- [76] R. Hild, *Sb und Bi als Surfactants auf Si(001) und in der Ge-Heteroepitaxie auf Si(111)*, Dissertation, Universität Duisburg Essen (2006).
- [77] F. Schwabel, *Quantenmechanik 1*, Springer Verlag Berlin **6. Aufl.** (2004).
- [78] R. H. Fowler und L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London A **119**, 173 (1928).
- [79] P. Kratzer, *Vorlesung Quantenmechanik*, Universität Duisburg Essen (2008).
- [80] I. Giaever, *Electron tunneling between two superconductors*, Phys. Rev. Lett. **5**, 464 (1960).
- [81] I. Giaever, *Electron tunneling and superconductivity*, Rev. Mod. Phys. **46**, 245 (1974).
- [82] J. Bardeen, *Tunneling from a many-particle point of view*, Physical Review Letters **6**, 57 (1961).
- [83] J. Tersoff und D. Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*, Physical Review B **31**(2), 805–813 (1985).
- [84] C. J. Chen, *Perturbation approach for quantum transmission*, Modern Physics Letters B **5**(2), 107–115 (1991).
- [85] C. J. Chen, *Introduction to scanning tunneling microscopy*, Oxford Series in Optical and Imaging Science (2) (1993).
- [86] D. Lükermann, *Spin-Bahn-Kopplung in niedrigdimensionalen Strukturen auf Oberflächen - Wachstum und elektronischer Transport*, Dissertation, Universität Hannover (2013).
- [87] N. W. Ashcroft und N.D. Mermin, *Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag München (2001).
- [88] D. Lükermann, S. Sologub, H. Pfnür, C. Klein, M. Horn-von Hoegen, und C. Tegenkamp, *Effect of adsorbed magnetic and non-magnetic atoms on electronic transport through surfaces with strong spin-orbit coupling*, Mat.-wiss. u. Werkstofftech. **44**(2-3), 210 (2013).
- [89] D. Lükermann, S. Sologub, H. Pfnür, C. Klein, M. Horn-von Hoegen, , und C. Tegenkamp, *Scattering at magnetic and nonmagnetic impurities on surfaces with strong spin-orbit coupling*, Physical Review B **86**, 195432 (2012).
-

- [90] A. B. Pippard, *Magnetoresistance in Metals*, Cambridge University Press, (1989).
- [91] Igor Tamm, *On the possible bound states of electrons on a crystal surface*, Phys. Z. Soviet Union **1**, 733 (1932).
- [92] W. Shockley, *On the surface states associated with a periodic potential*, Physical Review **56**, 317 (1939).
- [93] N. Memmel, *Monitoring and modifying properties of metal surfaces by electronic surface states*, Surf. Sci. Rep. **32**, 91–163 (1998).
- [94] P.W. Anderson, D.J. Thouless, E. Abrahams, und D.S. Fisher, *New method for a scaling theory of localization*, Phys. Rev. B **22**(8), 3319 (1980).
- [95] G. Bergmann, *Weak localization in thin films*, Physics Reports **107**(1) (1984).
- [96] H. C. Manoharan, *A romance with many dimensions*, Nature Nanotechnology **5**, 477 (2010).
- [97] M.V. Berry, *Quantal phase factors accompanying adiabatic changes*, Proc. R. Soc. Lond. A **392**(1802), 45 (1984).
- [98] G. Bergmann, *An experimental proof for the destructive interference of rotated spin 1/2*, Solid State Communications **42**(11), 815 (1982).
- [99] G. Dresselhaus, *Spin-orbit coupling effects in zinc blende structures*, Phys. Rev. **100**, 580–586 (1955).
- [100] Th. Schäpers, G. Engels, J. Lange, Th. Klocke, M. Hollfelder, und H. Lüth, Journal of Applied Physics **83**(8), 4324 (1998).
- [101] D. Grundler, *Large rashba splitting in inas quantum wells due to electron wave function penetration into the barrier layers*, Phys. Rev. Lett. **84**, 6074 (2000).
- [102] L. Petersen und P. Hedegard, *A simple tight-binding model of spin-orbit splitting of sp-derived surface states*, Surface Science **459**, 49–56 (2000).
- [103] C.X. Liu, X.L. Qi, H. Zhang, X. Dai, Z. Fang, und S-C. Zhang, *Model hamiltonian for topological insulators*, Phys. Rev. B **82**, 045122 (2010).
- [104] E. Rashba und F. Tverd, *Properties of semiconductors with an extremum loop 1. cyclotron and combinational resonance in a magnetic field perpendicular to the plane of the loop*, Sov. Phys. Solid State **2**, 1109 (1960).
- [105] P. Zeeman, *On the influence of magnetism on the nature of the light emitted by a substance*, Philosophical Magazine **43**, 226 (1982).
- [106] Dario Bercioux, *Spin-orbit interactions in semiconductor nanostructures*, Freiburg Institute for Advanced Studies, (2011).
- [107] X.-L. Qi und S.-C. Zhang, *Topological insulators and superconductors*, Reviews of Modern Physics **83**, 1057 (2011).
- [108] X.L Qi und S.-C. Zhang, *the quantum spin hall effect and topological insulators*, Physics Today **63**, 33 (2010).

-
- [109] J. Moore, *How spin splits the electron*, Nature Physics **4**, 270 (2008).
- [110] K. von Klitzing, *The quantized Hall effect*, Nobel Lecture, (1985).
- [111] L. Landau, *Diamagnetismus der Metalle*, Zeitschrift für Physik **64**(9-10), 629 (1930).
- [112] C.L. Kane und E.J. Mele, *Z_2 topological order and the quantum spin hall effect*, Phys. Rev. Lett. **95**, 146802 (2005).
- [113] J.E. Moore, *The birth of topological insulators*, Nature **464**(7286), 194 (2010).
- [114] M. F. Crommie, C. P. Lutz, und D. M. Eigler, *Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface*, Science **262**, 218–220 (1993).
- [115] www.phys.ufl.edu (Aug. 2014), URL <http://www.phys.ufl.edu/>.
- [116] J. Friedel, *Metallic alloys*, Nuovo Cimento **7**, 287 (1958).
- [117] Tong Zhang, Peng Cheng, Xi Chen, Jin-Feng Jia, Xucun Ma, Ke He, Lili Wang, Haijun Zhang, Xi Dai, Zhong Fang, Xincheng Xie, und Qi-Kun Xue, *Experimental demonstration of topological surface states protected by time-reversal symmetry*, Phys. Rev. Lett. **103**, 266803 (2009).
- [118] Pedram Roushan, Jungpil Seo, Colin V. Parker, Y. S. Hor, D. Hsieh, Dong Qian, Anthony Richardella, M. Z. Hasan, R. J. Cava, und Ali Yazdani, *Topological surface states protected from backscattering by chiral spin texture*, Nature **460**, 1106 (2009).
- [119] Landolt und Börnstein, *Group 3: Condensed matter, New Series 3/15c*, Springer, (2005).
- [120] Y. Okada und Y. Tokumaru, *Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K*, Applied Physics **56**(2), 314 (1984).
- [121] J. Kulda, D. Strauch, P. Pavone, und Y. Ishii, *Inelastic-neutron-scattering study of phonon eigenvectors and frequencies in Si*, Phys. Rev. B **50**(18), 13347–13354 (1994).
- [122] R. E. Schlier und H. E. Farnsworth, *Structure and adsorption characteristics of clean surfaces of germanium and silicon*, The Journal of Chemical Physics **30**(4), 917–926 (1959).
- [123] G.P. Srivastava, *Theory of semiconductor surface reconstruction*, Rep. Prog. in Phys. **60**, 561–613 (1997).
- [124] D. J. Chadi, *Atomic and electronic structures of reconstructed Si(100) surfaces*, Phys. Rev. Lett. **43**, 43–47 (1979).
- [125] A. Ramstad, G. Brocks, und P.J. Kelly, *Theoretical study of the Si(100) surface reconstruction*, Phys. Rev. B **51**, 14504 (1995).
- [126] H. Hattab, *Hochauflösende Elektronenbeugung zur Heteroepitaxie von Graphen/Ir(111) und C/Bi(111)/Si(001)*, Dissertation, Universität Duisburg Essen (2011).
- [127] R. A. Wolkow, *Direct observation of an increase in buckled dimers on Si(001) at low temperature*, Phys. Rev. Lett. **68**, 2636 (1992).
- [128] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, und S. Takahashi, *Structural analysis of Si(111)(7 \times 7) by UHV-transmission electron diffraction and microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A **3**(3), 1502–1506 (1985).
-

- [129] V. G. Lifshits, A. A. Saranin, und A. V. Zotov, *Surface Phases on Silicon - Preparation, Structures and Properties*, Wiley, New York, (1994).
- [130] W. Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, Springer Verlag, (2001).
- [131] H. Ibach, *Physics of Surfaces and Interfaces*, Springer, (2006).
- [132] R. H. Miwa, T. M. Schmidt, und G. P. Srivastava, *Bi covered Si(111) surface revisited*, J. Phys. Condens. Matter **15**, 2441 (2003).
- [133] S. Nakatani, T. Takahashi, Y. Kuwahara, und M. Aono, *Use of x-ray reflectivity for determining the Si(111)-Bi($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) surface structures*, Phys. Rev. B **52**, 8711 (1995).
- [134] A. C. Papagerogopoulos und M. Kamaratos, *A study of the restoration of Se/Si(111)-(7x7) reconstructed surfaces: preservation of the bulk-terminated states*, Surface Science **504**, L191 (2002).
- [135] S. Meng, B. R. Schroeder, und M. A. Olmstead, *Interaction of Se and GaSe with Si(111)*, Phys. Rev. B **61**(11), 7215 (2000).
- [136] Landolt und Börnstein, *Numerical data and functional relationships in science and technology - Group 3, Condensed matter Vol. 34. Semiconductor quantum structures Subvol. C. Optical properties Pt. 1*, Springer, (1992).
- [137] www.webelements.com (Aug. 2014), URL www.webelements.com.
- [138] Y. F. Ogrin, V. N. Lutsii, und M. i. Elinson, *Observation of quantum size effects in thin bismuth films*, JETP Letters **3**, 71 (1966).
- [139] R. A. Hoffman und D. R. Frankl, *Electrical transport properties of thin bismuth films*, Phys. Rev. B **3**(6), 1825 (1971).
- [140] A. Kawazu, Y. Saito, H. Asahi, und G. Tominaga, *Structure and electrical properties of thin bismuth films*, Thin solid films **37**(2), 261 (1976).
- [141] S. Murakami, *Quantum spin hall effect and enhanced magnetic response by spin-orbit coupling*, Phys. Rev. Lett. **97**, 236805 (2006).
- [142] Ph. Hofmann, *The surfaces of bismuth: Structural and electronic properties*, Prog. Surf. Sci. **81**, 191–245 (2006).
- [143] K.G. Ramanathan und T.M. Srinivasan, *Specific heat of bismuth at liquid helium temperatures*, Physical Review **99**, 442 (1955).
- [144] C.R. Ast und H. Höchst, *Fermi surface of Bi(111) measured by photoemission spectroscopy*, Physical Review Letters **87**, 177602 (2001).
- [145] G. E. Smith, G. A. Baraff, und J. M. Rowell, *Effective g factor of electrons and holes in bismuth*, Phys. Rev. **135**, 1118–1124 (1964).
- [146] N. Garcia, Y. H. Kao, und M. Strongin, *Galvanomagnetic studies of bismuth films in the quantum-size-effect region*, Phys. Rev. B **5**(2029-2039) (1972).
- [147] Y. Liu und R. E. Allen, *Electronic structure of the semimetals Bi and Sb*, Phys. Rev. B **52**, 1566 (1995).

-
- [148] P. Cucka und C.S. Barret, *The crystal structure of Bi and of solid solutions of Pb, Sn, Sb and Te in Bi*, Acta Crystallographica **15**, 865 (1962).
- [149] H. Mönig, J. Sun, M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. Wells, E.V. Chulkov, K. Pohl, und Ph. Hofmann, *The structure of the (111) surface of bismuth: LEED analysis and first principles calculations*, Phys. Rev. B **72**, 085410 (2005).
- [150] J.-P. Issi, *Low temperature transport properties of group V semimetals*, Aust. Journ. of Phys. **32**, 585 (1979).
- [151] V.N. Lutsikii, *Features of optical absorption of metallic films in region where metal turns into a dielectric*, Soviet Physics JETP Letters **2**, 245 (1965).
- [152] V.B. Sandomirskii, *Quantum size effect in a semimetal film*, Soviet Physics JETP **25**, 101 (1967).
- [153] C.A. Hoffman, J.R. Meyer, F.J. Bartoli, A.D. Venere, X.J. Xi, C.L. Hou, und H.C. Wang, *Semimetal to semiconductor transition in bismuth thin films*, Physical Review B **48**, 11431 (1993).
- [154] G. Jezequel, Y. Petroff, R. Pinchaux, und F. Yndurain, *Electronic structure of the Bi(111) surface*, Physical Review B **33**, 4532 (1986).
- [155] G. Jezequel, J. Thomas, und I. Pollini, *Experimental band structure of semimetal bismuth*, Physical Review B **56**, 6620 (1997).
- [156] J. Thomas, G. Jezequel, und I. Pollini, *Photoemission study of the bulk and surface electronic structure of Bi(111)*, Journal of Physics: Condensed Matter **11**, 9571 (1999).
- [157] M. Hengsberger, P. Segovia, M. Garnier, D. Purdie, und Y. Baer, *Photoemission study of the carrier bands in Bi(111)*, The European Physical Journal B **17**, 603 (2000).
- [158] A. Tanaka, M. Hatano, K. Takahashi, H. Sasaki, S. Suzuki, und S. Sato, *Growth and angle-resolved photoemission studies of bismuth epitaxial films*, Surface Science **433-435**, 647 (1999).
- [159] A. Tanaka, M. Hatano, K. Takahashi, H. Sasaki, S. Suzuki, und S. Sato, *Bulk and surface electronic structures of the semimetal Bi studied by angle-resolved photoemission spectroscopy*, Physical Review B **59**, 1786 (1999).
- [160] H. M. Benia, C. Straßer, K. Kern, und C. Ast, *The surface band structure of $Bi_{1-x}Sb_x(111)$* , arXiv:1412.4596 (2014).
- [161] C.R. Ast und H. Höchst, *High-resolution photoemission mapping of the three-dimensional band structure of Bi(111)*, Physical Review B **70**, 245122 (2004).
- [162] C.R. Ast und H. Höchst, *Two-dimensional band structure and self-energy of Bi(111) near the C-point*, Physical Review B **66**, 125103 (2002).
- [163] Y.M. Koroteev, G. Bihlmayer, J.E. Gayone, E.V. Chulkov, S. Blügel, P.M. Echenique, und Ph. Hofmann, *Strong spin-orbit splitting on Bi surfaces*, Physical Review Letters **93**, 046403 (2004).
-

- [164] T. Hirahara, K. Miyamoto, I. Matsuda, T. Kadono, A. Kimura, T. Nagao, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, S. Qiao, K. Shimada, H. Namatame, und and S. Hasegawa M. Taniguchi, *Direct observation of spin splitting in bismuth surface states*, Phys. Rev. B **76**, 153305 (2007).
- [165] G. Jnawali, C. Klein, Th. Wagner, H. Hattab, P. Zahl, D. P. Acharya, P. Sutter, A. Lorke, und M. Horn von Hoegen, *Manipulation of Electronic Transport in the Bi(111) Surface State*, Phys. Rev. Lett. **108**, 266804 (2012).
- [166] X. Chen, H. D. Zhou, A. Kiswandhi, I. Miotkowski, Y. P. Chen, P. A. Sharma, A. L. Lima Sharma, M. A. Hekmaty, D. Smirnov, und Z. Jiang, *Thermal expansion coefficients of Bi₂Se₃ and Sb₂Te₃ crystals from 10K to 270K*, Applied Physics Letters **99**, 261912 (2011).
- [167] W. Zhang, R. Yu, H.-J. Zhang, X. Dai, und Z. Fang, *First-principles studies of the three-dimensional strong topological insulators Bi₂Te₃, Bi₂Se₃ and Sb₂Te₃*, New J.Phys. **12**, 065013 (2010).
- [168] J.R. Wiese und L. Muldower, *Lattice constants of Bi₂Se₃ - Bi₂Te₃ solid solution alloys*, Phys. Chem. Solids **15**(112), 13–16 (1960).
- [169] A. Kros in: Landolt and Börnstein, *Group 3: volume 17f*, Springer, New York, (1989).
- [170] G. E. Shoemake, J. A. Rayne, und R. W. Ure Jr, *Specific heat of n- and p- type Bi₂Te₃ from 1.4 to 90k*, Phys. Rev. **185**(3), 1046 (1969).
- [171] N.K. Abrikosov, V. F. Bankina, L. V. Poretskaya, L. E. Shelimova, und E. V. Skudnova, *Semiconducting II-VI, IV-VI and V-VI-compounds*, Plenum Press New York **3** (1969).
- [172] H. Okamoto, *The Bi-Se System*, Journal of Phase Equilibria **15**(2), 195 (1994).
- [173] H. Atmani, G. Coquerel, und C. Vauter, *Crystallization and melting of thin Bi_xSe_{1-x} layers*, Thin Solid Films **177**, 239 (1989).
- [174] N. Elliott, *Binary Alloy Phase Diagramms*, American Society for Metals Metals Park, OH, (1986).
- [175] H.D. Li, Y.Z. Wang, X. Kan, X. Guo, H.T. He, Z. Wang, J.N. Wang, T.L. Wong, N. Wang, und M.H. Xie, *The van der waals epitaxy of Bi₂Se₃ on the vicinal Si(111) surface: an approach for preparing high-quality thin films of a topological insulator*, New J. Phys. **12**, 103038 (2010).
- [176] Y.S. Hor, A. Richardella, P. Roushan, Y. Xia, J. G. Checkelsky, A. Yazdani, M. Z. Hasan, N. P. Ong, und R. J. Cava, *p-type Bi₂Se₃ for topological insulator and low-temperature thermoelectric applications*, Phys. Rev. B **79**, 195208 (2009).
- [177] N. Bansal, Y.S. Kim, E. Edrey, M. Brahlek, Y. Horibe, K. Iida, M. Tanimura, G.H. Li, T. Feng, H.D. Lee, T. Gustafsson, E. Andrei, und S. Oh, *Epitaxial growth of topological insulator Bi₂Se₃ film on Si(111) with atomically sharp interface*, Thin Solid Films **520**, 224 (2011).
- [178] V.E Boechko und V.I. Isarev, *Crystallization conditions and properties of single crystals of p-type Bi₂Se₃*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **11**(8), 1510–1511 (1975).
- [179] Z. Boncheva-Mladenova, A.S. Pashinkin, und A.V. Novoselova, *Determination of the saturated vapor pressure of solid bismuth selenide*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **4**(7), 1027–1031 (1968).

-
- [180] E.I. Yarembash und E.S. Vigileva, *Reaction between arsenic selenide and bismuth selenide*, Zh. Neorg. Khim. **7**(12), 2752–2755 (1962).
- [181] M.M. Stasova, *Crystal structure of bismuth selenides and bismuth and antimony tellurides*, Zh. Strukt. Khim. **8**(4), 584–589 (1967).
- [182] V.G. Kuznetsov und K.K. Palkina, *Equilibrium diagram and structures of alloys in the Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3* , Zh. Neorg. Khim. **8**, 1204–1218 (1963).
- [183] S.A. Langston und B. Lewis, *Compounds with the C33 Tetradymite-Type Structure*, Journ. Phys. Chem. Solids **24**, 1387–1389 (1963).
- [184] K. Schubert, K. Anderko, M. Kluge, H. Beeskow, M. Ilschner, E. Dorre, und P. Esslinger, *Structure of alloy phases*, Naturwissenschaften **40**, 269 (1953).
- [185] M.M. Stasova, *X-ray study of the region of homogeneity in bismuth-selenium system*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **1**(12), 2134 (1965).
- [186] S. Nakajima, *The crystal structure of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$* , Journ. Phys. Chem. Solids **24**(3), 479–485 (1963).
- [187] A.A. Sher, I.E. Odin, und A.V. Novoselova, *Investigation of the phases in the Bi-Se System*, Zh. Neorg. Khim. **31**(3), 764 (1986).
- [188] A.A. Godovikov, *X-Ray Diffraction Investigation of Individual Representatives of the Bi-Se System*, Zh. Strukt. Khim. **3**(3), 44–50 (1962).
- [189] S.A. Semiletov, *Electrographic investigation of the structure of sublimed films of the composition BiSe and BiTe*, Tr. Inst. Krist. Akad. Nauk SSSR **10**, 76 (1954).
- [190] P. M. Imamov und S. A. Semiletov, *The crystal structure of Phases in the Systems Bi-Se, Bi-Te and Sb-Te*, Kristallografiya **15**(5), 972 (1970).
- [191] A. Vorma, *Laitakarite, a new bismuth-selenium mineral from orijarvi (southern finland)*, Geologi **11**, 11 (1959).
- [192] M.M. Stasova, *Crystal structure of the bismuth selenide Bi_2Se_3* , Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **4**(1), 28 (1968).
- [193] M.M. Stasova, Thesis Moscow University (1967).
- [194] M.M. Stasova, *X-ray investigation of some bismuth and antimony chalcogenides*, Zh. Strukt. Khim. **5**(5), 793 (1964).
- [195] H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, und S.-C. Zhang, *Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single dirac cone on the surface*, Nature Physics **5**, 438 (2009).
- [196] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, und M. Z. Hasan, *Observation of a large-gap topological-insulator class with a single dirac cone on the surface*, Nature Physics **5**, 398 (2009).
- [197] N. N. Greenwood und A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, Wiley VCH, (1988).
- [198] Martin Henzler, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Verlag, (1994).
-

- [199] *Vacuum Technology Book: Band 2: Know-how Book*, Pfeiffer Vacuum GmbH, (2013).
- [200] P. Kury, R. Hild, D. Thien, H. L. Günter, F.-J. Meyer zu Heringdorf, und M. Horn-von Hoegen, *Compact and transferable threefold evaporator for molecular beam epitaxy in ultrahigh vacuum*, Review of Scientific Instruments **76**(8), 083906/1–5 (2005).
- [201] B. Gerfen, *Messungen mit einem Pyrometer an verschiedenen Strahlungswellen*, Examsarbeit (1999).
- [202] P. J. Timans, *Emissivity of silicon at elevated temperatures*, Journal of Applied Physics **74**, 6353 (1993).
- [203] U. Scheithauer, G. Meyer, und M. Henzler, *A new LEED instrument for quantitative spot profile analysis*, Surface Science **178**(1-3), 441–451 (1986).
- [204] M. Henzler, *Defects at semiconductor surfaces*, Surface Science **152-153**, 963–975 (1985).
- [205] C. Klein, T. Nabbefeld, H. Hattab, D. Meyer, G. Jnawali, M. Kammler, F.-J. Meyer zu Heringdorf, A. Golla-Franz, B. H. Müller, Th. Schmidt, M. Henzler, und M. Horn- von Hoegen, *Lost in reciprocal space? determination of the scattering condition in spot profile analysis low-energy electron diffraction*, Review of Scientific Instruments **82**, 035111 (2011).
- [206] P. Zahl, M. Bierkandt, S. Schroder, und A. Klust, *The flexible and modern open source scanning probe microscopy software package GXSM*, Review of Scientific Instruments **74**(3), 1222–1227 (2003).
- [207] P. Zahl, T. Wagner, R. Möller, und A. Klust, *Open source scanning probe microscopy control software package GXSM*, J. Vac. Sci. Technol. B **28**, C4E39 (2010).
- [208] L. J. Van der Pauw, *A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*, Philips Technical Review **20**(8), 220 (1958).
- [209] Y. Zhang, K. He, C.Z. Chang, C.L. Song, L.L. Wang, X. Chen, J.F. Jia, Z. Fang, X. Dai, W.Y. Shan, S.Q. Shen, Q. Niu, X.L. Qi, S.C. Zhang, X.C. Ma, und Q.K. Xue, *Crossover of the three-dimensional topological insulator Bi_2Se_3 to the two-dimensional limit*, Nature Phys. **6**, 584 (2010).
- [210] G. Zhang, H. Qin, J. Teng, J. Guo, Q. Guo, X. Dai, Z. Fang, und K. Wu, *Quintuple-layer epitaxy of thin films of topological insulator Bi_2Se_3* , Appl. Phys. Lett. **95**, 053114 (2009).
- [211] L. He, F. Xiu, Y. Wang, A.V. Fedorov, G. Huang, X. Kou, M. Lang, W.P. Beyermann, J. Zou, und K.L. Wang, *Epitaxial growth of Bi_2Se_3 topological insulator thin films on $\text{Si}(111)$* , Jour. of Appl. Phys. **109**, 103702 (2011).
- [212] L. Wu, M. Brahlek, R. Valdés Aguilar, A. V. Stier, C. M. Morris, Y. Lubashevsky, L. S. Bilbro, N. Bansal, S. Oh, und N. P. Armitage, *A sudden collapse in the transport lifetime across the topological phase transition in $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$* , Nature Phys. **9**, 410 (2013).
- [213] J. H. Jeon, W. J. Jang, J. K. Yoon, und S.-J. Kahang, *Metal-supported high crystalline Bi_2Se_3 quintuple layers*, Nanotechnology **22**, 465602 (2011).
- [214] C. Klein, *Selbstorganisation nanoskaliger 2D-Templates für selektives Wachstum bei $\text{Ge}/\text{Si}(111)$ -Heterostrukturen*, Diplomarbeit, Universität Duisburg Essen (2010).

-
- [215] C. Klein, M. Vyshnepolsky, A. Kompch, F. Klasing, A. Hanisch-Blicharski, M. Winterer, und M. Horn- von Hoegen, *Strain state, film and surface morphology of epitaxial topological insulator Bi_2Se_3 films on $Si(111)$* , Thin Solid Films **564**, 241–245 (2014).
 - [216] M. Vyshnepolsky, C. Klein, F. Klasing, A. Hanisch-Blicharski, und M. Horn- von Hoegen, *Epitaxial growth of the topological insulator Bi_2Se_3 on $Si(111)$: Growth mode, lattice parameter, and strain state*, Applied Physics Letters **103**, 111909 (2013).
 - [217] A. A. Falou, M. Kammler, und M. Horn-von Hoegen, *Strain state analysis of hetero-epitaxial systems*, Europhysics Letters **69**, 570 (2005).
 - [218] Z. Y. Wang, H. D Li, X. Guo, W. K. Ho, und M. H. Xie, *Growth characteristics of topological insulator Bi_2Se_3 films on different substrates*, Journal of Crystal Growth **334**(96) (2011).
 - [219] H. Peng, K. Lai, D. Kong, S. Meister, Y. Chen, X. L. Qi, S.C. Zhang, Z.-X. Shen, und Y. Cui, *Aharanov-bohm interference in topological insulator nanoribbons*, Natrue Materials **9**, 225 (2010).
 - [220] D. Kong, W. Dang, J.J. Cha, H. Li, S. Meister, H. Peng, Z. Liu, und Y. Cui, *Few-layer nanoplates ob Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 with highly tunable chemical potential*, Nanoletters **10**, 2245 (2010).
 - [221] Z. Wang, T. Lin, P. Wei, X. Liu, R. Dumas, K. Liu, und J. Shi, *Tuning carrier type and density in Bi_2Se_3 by Ca-doping*, Appl. Phys. Lett. **97**, 042112 (2010).
 - [222] G. K. Williamson und W. H. Hall, *X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram*, Acta Metallurgica **1**, 22 (1953).
 - [223] I. Markov und S. Stoyanov, *Mechanisms of epitaxial growth*, Contemporary Physics **28**(3), 267–320 (1987).
 - [224] T.R. Welberry, *Diffuse x-ray scattering and models of disorder*, Rep. Prog. Phys. **48**(11), 1543 (1985).
 - [225] X.-Q. Mu, *X-ray diffraction by a one-dimensional paracrystal of limited size*, Acta Cryst. A **54**, 606 (1998).
 - [226] H. Köhler und C. R. Becker, *Optical active lattice vibrations in Bi_2Se_3* , Phys. Stat. Sol. B **61**, 533 (1974).
 - [227] R. C. Hatch, M. Bianchi, D. Guan, S. Bao, J. Mi, B. B. Iversen, L. Nilsson, L. Hornekaer, und Ph. Hofmann, *Stability of the Bi_2Se_3 topological state: electron-phonon and -defect scattering*, arXiv:1104.4930v (2011).
 - [228] L. J. Clarke, *Surface Crystallography*, Wiley, New York, (1985).
 - [229] C. Waldfried, D. N. McIlroy, J. Zhang, P. A. Dowben, G. A. Katrich, und E. W. Plummer, *Determination of the surface debye temperature of $Mo(112)$ using valence band photoemission*, Surface Science **363**(296-302) (1996).
 - [230] N. V. Tarakina, S. Schreyeck, T. Borzenko, C. Schumacher, G. Karczewski, K. Brunner, C. Gould, H. Buhmann, und L. W. Molenkamp, *Comparative study of the microstructure of Bi_2Se_3 thin films grown on $Si(111)$ and $InP(111)$ substrates*, Crystal Growth and Design **12**, 1913–1918 (2012).
-

- [231] T. Payer, C. Klein, M. Acet, V. Ney, M. Kammler, F.-J. Meyer zu Heringdorf, und M. Horn-von Hoegen, *High-quality epitaxial Bi(111) Films in Si(111) by isochronal annealing*, Thin Solid Films **520**(23), 6905–6908 (2012).
- [232] H. Hattab, E. Zubkov, A. Bernhart, G. Jnawali, C. Bobisch, B. Krenzer, M. Acet, R. Möller, und M. Horn-von Hoegen, *Epitaxial Bi(111) films on Si(001): Strain state, surface morphology, and defect structure*, Thin Solid Films **516**, 8227 (2008).
- [233] W. C. Fan, A. Ignatiev, und N. J. Wu, *Growth of bismuth on the Si(100) surface: AES and LEED study*, Surface Science **235**(2-3), 169–174 (1990).
- [234] K. Inoue, Y. Morikawa, K. Terakura, und M. Nakayama, Phys. Rev. B **49**, 14774 (1994).
- [235] G. Jnawali, H. Hattab, C. A. Bobisch, A. Bernhart, E. Zubkov, C. Deiter, T. Weisenmoeller, F. Bertram, J. Wollschläger, R. Möller, und M. Horn- von Hoegen, *Epitaxial growth of Bi(111) on Si(001)*, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology **7**, 441–447 (2009).
- [236] M. Horn-von Hoegen, A. Al-Falou, H. Pietsch, B. H. Müller, und M. Henzler, *Formation of interfacial dislocation network in surfactant mediated growth of Ge on Si(111) investigated by SPA-LEED (Part I)*, Surface Science **289**, 29–42 (1993).
- [237] J. P. Hirth und J. Lothe, *Theory of dislocations*, Wiley, New York, (1982).
- [238] Frank Reginald und Nunes Nabarro, *Theory of crystal dislocations*, Dover, New York, (1987).
- [239] G. Springholz, *Strain contrast in scanning tunneling microscopy imaging of subsurface dislocations in lattice-mismatched heteroepitaxy*, Applied Surface Science **112**, 12–22 (1997).
- [240] J. Sadowski, T. Nagao, S. Yaginuma, Y. Fujikawa, T. Sakurai, A. Oreshkin, M. Saito, und T. Ohno, *Stability of the quasicubic phase in the initial stage of the growth of bismuth films on Si(111)-(7x7)*, Jour. of Appl. Phys. **99**, 014904 (2006).
- [241] T. Nagao, J.T. Sadowski, M. Saito, S. Yaginuma, Y. Fujikawa, T. Kogure, T. Ohno, Y. Hasegawa, S. Hasegawa, und T. Sakurai, *Nanofilm allotrope and phase transformation of ultrathin Bi film on Si(111)-(7x7)*, Phys. Rev. Lett. **93**, 105501 (2004).
- [242] M. Kammler und M. Horn- von Hoegen, *Low energy electron diffraction of epitaxial growth of bismuth on Si(111)*, Surface Science **576**(1-3), 56 (2005).
- [243] T. Nagao, S. Yaginuma, M. Saito, T. Kogure, J.T. Sadowski, T. Ohno, S. Hasegawa, und T. Sakurai, *Strong lateral growth and crystallization via two-dimensional allotropic transformation of semi-metal Bi film*, Surface Science **590**, L247–L252 (2005).
- [244] Y. Oh, J. Seo, H. Suh, J.-S. Seo, S.-J. Kahang, und Y. Kuk, *Mapping the surface structure through atomically thin bismuth films on Si(111)-(7x7) with scanning tunneling microscope*, Surface Science **602**, 3352–3357 (2008).
- [245] S. Yaginuma, T. Nagao, J.T. Sadowski, M. Saito, K. Nagaoka, Y. Fujikawa, T. Sakurai, und T. Nakayama, *Origin of flat morphology and high crystallinity of ultrathin bismuth films*, Surface Science **601**(17), 3593–3600 (2007).
- [246] T. Nagao, T. Doi, T. Sekiguchi, und Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) 4567 S. Hasegawa, *Epitaxial growth of single-crystal ultrathin films of bismuth on Si(111)*, Japanese Journal of Applied Physics **39**, 4567 (2000).

-
- [247] H. Kiessig, *Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten*, Annalen der Physik **10**(7), 769–788 (1931).
- [248] *private communication: Thomas Payer, Universität Duisburg-Essen, .*
- [249] T. Hirahara, T. Nagao, I. Matsuda, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, Yu. M. Koroteev, P. M. Echenique, M. Saito, und S. Hasegawa, *Role of Spin-Orbit Coupling and Hybridization Effects in the Electronic Structure of Ultrathin Bi Films*, Phys. Rev. Lett. **97**, 146803 (2006).
- [250] D. Lükermann, S. Sologub, H. Pfnür, und C. Tegenkamp, *Sensing surface states of Bi films by magnetotransport*, Phys. Rev. B **83**, 245425 (2011).
- [251] J. I. Pascual, G. Bihlmayer, Yu. M. Koroteev, H.-P. Rust, G. Ceballos, M. Hansmann, K. Horn, E. V. Chulkov, S. Blügel, P. M. Echenique, und Ph. Hofmann, *Role of spin in quasiparticle interference*, Phys. Rev. Lett. **93**, 196802 (2004).
- [252] M. C. Cottin, C. A. Bobisch, J. Schaffert, G. Jnawali, A. Sonntag, G. Bihlmayer, und R. Möller, *Anisotropic scattering of surface state electrons at a point defect on Bi(111)*, Appl. Phys. Lett. **98**, 022108 (2011).
- [253] Z. Alpichshev, R. R. Biswas, A. V. Balatsky, J. G. Analytis, J.-H. Chu, I. R. Fisher, und A. Kapitulnik, *Stm imaging of impurity resonance on Bi₂Se₃*, Phys. Rev. Lett. **108**, 206402 (2012).
- [254] S. Urazhdin, D. Bilc, S. D. Manhanti, und S. H. Tessmerurazhdin, *surface effects in layered semiconductors Bi₂Se₃ and Bi₂Te₃*, Phys. Rev. B **69**, 085313 (2004).
- [255] G. Wang, X.-G. Zhu, Y.-Y. Sun, Y.-Y. Li, T. Zhang, J. Wen, X. Chen, K. He, L.-L. Wang, X.-C. Ma, J.-F. Jia, S. B. Zhang, und Q.-K. Xue, *Topological insulator thin films of Bi₂Te₃ with controlled electronic structure*, Advanced Materials **23**, 2929–2932 (2011).
- [256] J. Honolka, A. A. Khajetoorians, V. Sessi, T. O. Wheling, S. Stepanow, J.-L. Mi, B. B. Iversen, T. Schlenk, J. Wiebe, N. B. Brookes, A. I. Lichtenstein, Ph. Hofmann, K. Kern, und R. Wiesendanger, *In-plane magnetic anisotropy of fe atoms on Bi₂Se₃(111)*, Phys. Rev. Lett. **108**, 256811 (2012).
- [257] D. West, Y. Y. Sun, S. B. Zhang, T. Zhand, X Ma, P Cheng, Y Y Zhang, X Chen, J F Jia, und Q K Xue, *Identification of magnetic dopants on the surfaces of topological insulators: Experiment and theory for Fe on Bi₂Te₃(111)*, Phys. Rev. B **85**, 081305(R) (2012).
- [258] T. Schlenk, M. Bianchi, M. Koleini, A. Eich, O. Pietzsch, T. O. Wehling, T. Frauenheim, A. Balatsky, J.-L. Mi, B. B. Iversen, J. Wiebe, A. A. Khajetoorians, Ph. Hofmann, und R. Wiesendanger, *Controllable magnetic doping of the surface state of a topological insulator*, Phys. Rev. Lett. **110**, 126804 (2013).
- [259] C. R. Ast und H. Höchst, *Electronic structure of a bismuth bilayer*, Phys. Rev. B **67**, 113102 (2003).
- [260] G. Jnawali, F.-J. Meyer zu Heringdorf, D. Wall, S. Sindermann, und M. Horn-von Hoegen, *Stable tungsten disilicide contacts for surface and thin film resistivity measurements*, Journal of Vacuum Science and Technology B **27**, 180 (2009).
-

- [261] F. Komori, S. Kobayashi, und W. Sasaki, *Spin-orbit interaction and electronic conduction in two-dimensional disordered metals*, J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 368 (1982).
- [262] S. Hikami, A. I. Larkin, und Y. Nagaoka, *Spin-orbit interaction and magnetoresistance in the two dimensional random system*, Prog. Theor. Phys. **63**(2), 707 (1980).
- [263] J. F. Koch und J. D. Jensen, *Magnetic-field-induced surface states in bismuth*, Physical Review **184**(3), 643 (1969).
- [264] H. A. Schwettmann, J. P. Turneaure, und R. F. Waites, *Evidence for surface-state-enhanced field emission in rf superconducting cavities*, Jour. of Appl. Phys. **45**(2), 914 (1974).
- [265] Ph. Hofmann, J. E. Gayone, G. Bihlmayer, Yu. M. Koroteev, und E. V. Chulkov, *Electronic structure and fermi surface of Bi(100)*, Phys. Rev. B **71**, 195413 (2005).
- [266] M. C. Cottin, C. A. Bobisch, J. Schaffert, G. Jnawali, G. Bihlmayer, und R. Möller, *Interplay between Forward and Backward Scattering of Spin-Orbit Split Surface States of Bi(111)*, Nanoletters **13**, 2717–2722 (2013).
- [267] F.J. Harris, *On the use of windows for harmonic analysis with the discrete fourier transform*, Proceedings of the IEEE **66**(1), 51–83 (1978).
- [268] R. B. Blackman und J. W. Tukey, *Particular pairs of windows*, In: *The measurement of power spectra, from the point of view of communications engineering*, Dover, New York, (1959).
- [269] Daniel J. Amit, *Field Theory: The Renormalization Group, and Critical Phenomena*, New York, NY: McGraw-Hill, (1978).
- [270] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, und M. Hanbücken, *Nucleation and growth of thin films*, Rep. Prog. Phys. **47**, 399–459 (1984).
- [271] H. Brune, *Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation*, Surf. Sci. Rep. **31**, 121–229 (1998).
- [272] M. J. Stowell, *Thin film nucleation kinetics*, Phil. Mag. **26**(2), 361–374 (1972).
- [273] J. A. Venables, *Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics*, Phil. Mag. **27**(3), 697–738 (1973).
- [274] C. Klein, N.J. Vollmers, U. Gerstmann, P. Zahl, D. Lükermann, G. Jnawali, H. Pfnür, C. Tegenkamp, P. Sutter, W.G. Schmidt, und M. Horn- von Hoegen, *Barrier-free subsurface incorporation of 3d metal atoms into Bi(111) films*, Phys. Rev. B **91**, 195441 (2015).
- [275] K. D. Brommer, M. Needles, B. E. Larson, und J. D. Joannopoulos, *Ab initio theory of the Si(111)-(7x7) surface reconstruction: A challenge for massive parallel computation*, Phys. Rev. Lett. **68**(9), 1355 (1992).
- [276] H. Kurzke, *Der normale Kathodenfall im Schmelzpunkt von Wismut*, Annalen der Physik **5** (25), 688 (1936).
- [277] James Speight, *Lange’s Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill Professional: Boston, (2004).
- [278] E. F. Schubert, editor, *Delta Doping of semiconductors*, Cambridge University Press, (1996).

-
- [279] H.-J. Gossmann und E. F. Schubert, *Delta doping in silicon*, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **18**(1), 1–67 (1993).
- [280] J. J. Harris, *Delta doping of semiconductors*, Journal of materials science: materials in electronics **4**, 93–105 (1993).
- [281] J. J. Metzger, R. Fleischmann, und T. Geisel, *Statistics of extreme waves in random media*, Physical Review Letters **112**, 203903 (2014).
- [282] T. E. Bell, P. T. J. Gennissen, D. DeMunter, und M. Kuhl, *Porous silicon as a sacrificial material*, Jour. of Micromech. Microeng. **6**, 361–369 (1996).
- [283] M. Ge, J. Rong, X. Fang, und C. Zhou, *Porous doped silicon nanowires for lithium ion battery anode with long cycle life*, Nano Letters **12**, 2318–2323 (2012).
- [284] *private communication: Dr. Uwe Gerstmann, Universität Paderborn, .*
- [285] Paolo Giannozzi et al., *Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*, Journal of Physics: Condensed Matter **21**, 395502 (2009).
- [286] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, und K. Burke, *Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations*, Journal of Chemical Physics **105**, 9982 (1996).
- [287] J. P. Perdew, K. Burke, und M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865–3868 (1996).
- [288] Andrea Dal Corso, *Projector augmented-wave method: Application to relativistic spin-density functional theory*, Phys. Rev. B **82**, 075116 (2010).
- [289] U. Gerstmann, N. J. Vollmers, A. Lücke, M. Babilon, und W. G. Schmidt, *Rashba splitting and relativistic energy shifts in In/Si(111) nanowires*, Phys. Rev. B **89**, 165431 (2014).
- [290] Y. M. Koroteev, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, und S. Blügel, *First-principles investigation of structural and electronic properties of ultrathin Bi films*, Phys. Rev. B **77**, 045428 (2008).
- [291] F. Beeler, O. K. Andersen, und M. Scheffler, *Theoretical evidence for low-spin ground states of early interstitial and late substitutional 3d transition-metal ions in silicon*, Phys. Rev. Lett. **55**, 1498 (1985).
- [292] U. Gerstmann, A. T. Blumenau, und H. Overhof, *Transition metal defects in group-III nitrides*, Phys. Rev. B **63**, 075204 (2001).
- [293] A. Abragam und B. Bleaney, *Electron paramagnetic resonance of transition ions*, Dover Publications, New York (1998).
- [294] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X. L. Qi, und S. C. Zhang, *Quantum spin hall insulator state in HgTe quantum wells*, Science **318**, 766–770 (2007).
- [295] C. Mann, D. West, I. Miotkowski, Y. P. Chen, S. Zhang, und C.-K. Shih, *Mapping the 3d surface potential in Bi₂Se₃*, Nature Communications **4**, 2277 (2013).
- [296] A. Janzen, B. Krenzer, P. Zhou, D. von der Linde, und M. Horn-von Hoegen, *Ultrafast electron diffraction at surfaces after laser excitation*, Surface Science **600**, 4094–4098 (2006).
-

- [297] A. Hanisch-Blicharski, A. Janzen, B. Krenzer, S. Wall, F. Klasing, A. Kalus, T. Frigge, M. Kammler, und M. Horn-von Hoegen, *Ultra-fast electron diffraction at surfaces: From nanoscale heat transport to driven phase transitions*, Ultramicroscopy **127**, 2–8 (2013).
- [298] R. Franz und G. Wiedemann, *Über die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle*, Annalen der Physik **165**(8), 497–531 (1853).
- [299] D. P. Ramer, Solid state lighting using quantum dots in a liquid (2011).
- [300] C. Klein, I. Heidmann, T. Nabbefeld, M. Speckmann, T. Schmidt, F.-J. Meyer zu Heringdorf, J. Falta, und M. Horn- von Hoegen, *Al-induced faceting of Si(113)*, Surface Science **618**, 109–114 (2013).

Danksagung

Danken möchte ich an dieser Stelle vielen Menschen, die mich bisher begleitet, geführt und gelehrt haben. Allen voran gilt mein Dank natürlich ganz besonders meinen Eltern, meinen Freunden und meiner ganzen Familie. Ich durfte nicht nur zu jeder Zeit auf eure Unterstützung hoffen, sondern habe sie auch stets erhalten. Alle Ideen, Vorhaben, Hobbys und Diskussionen wurden verständnis- und liebevoll ertragen und an fast allen Stellen auch unterstützt und umgesetzt.

Herrn Prof. Dr. Michael Horn-von Hoegen danke ich, dass ich nach meiner Diplomarbeit auch meine Promotion in seiner AG durchführen konnte. Ich danke auch meinem Zweitgutachter Prof. Dr. Wolf-Gero Schmidt, dass er sich dazu bereit erklärt hat, diese Arbeit zu begutachten. Weiterhin danke ich meinen Kooperationspartnern für die stets gute, harmonische und erfolgreiche Zusammenarbeit in den unterschiedlichen Projekten. Bereits vor Beginn meiner Promotion wurden in Kooperation mit der Universität Bremen Messungen zur Facettierung von Si(113)-Oberflächen durchgeführt. Auch während der Zeit dieser Arbeit wurde diese Kooperation fortgeführt und die Ergebnisse schließlich publiziert [300]. Dazu danke ich Herrn Prof. Dr. Jens Falta, Dr. Thomas Schmidt, Dr. Moritz Speckmann und ganz besonders Inga Heidmann. Ich wünsche euch alles Gute! Die in dieser Arbeit dargestellten Magnetotransport-Messungen sind in Kooperation mit der Universität Hannover durchgeführt worden, wofür ich mich ganz herzlich bei Prof. Dr. Christoph Tegenkamp, Prof. Dr. Herbert Pfnür, Sergii Sologub und vor allem Dr. Daniel Lükermann bedanke. Für das Verständnis des barrierefreien Einbaus war die Kooperation mit der AG von Prof. Dr. Wolf-Gero Schmidt an der Universität Paderborn sehr wichtig. Dr. Uwe Gerstmann und Nora Vollmers, ich danke euch dafür ganz herzlich. Die in Kap. 4 vorgestellten XRD-Messungen zu Bi_2Se_3 wurden in Kooperation mit der AG von Prof. Dr. Markus Winterer durchgeführt, wo ich mich bei Alexander Kompch bedanken möchte. Doris Steeger danke ich für AFM-Messungen, Anna Eslukova für die TEM-Messungen und Dr. Simon Sindermann für die zugehörigen FIB-Präparationen. Last but not least möchte ich an dieser Stelle ganz besonders Dr. Peter Sutter und vor allem Dr. Percy Zahl danken, die mich in NY ein jedes Mal herzlich, hilfsbereit und gern empfangen haben.

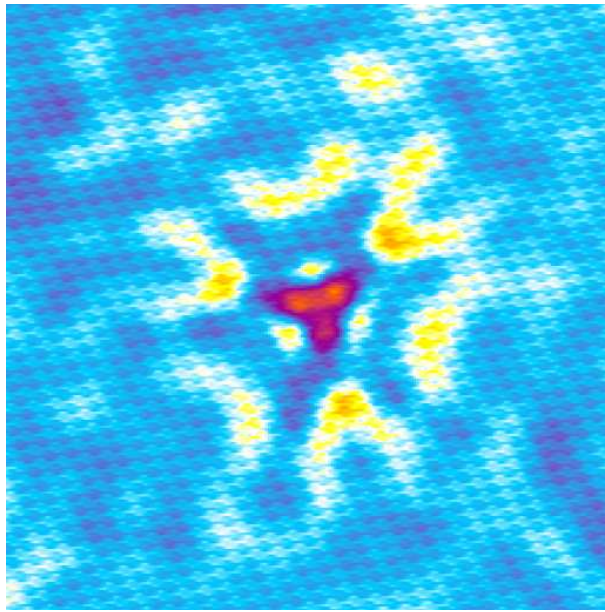
Die Arbeit in unserer AG hat mir nahezu ausnahmslos Freude bereitet und ich bin froh, die letzten Jahre mit euch verbracht haben zu können. Ich konnte stets auf offene Ohren hoffen und wurde jederzeit unterstützt. Ich danke also allen, insbesondere auch ehemaligen, Mitarbeitern der AG sowie besonders Angela Poddig, Heinz Wolf und Lukas Kujawinski. Sei es kurzfristige Unterstützung und Hilfe bei Kleinem und Großem - auf euch ist immer Verlass und ihr tragt ganz essentiell zum Erfolg der gesamten AG bei. Für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich Dr. Anja Hanisch-Blicharski, Philip Kahl, Dr. Simone Wall, Micha Vyshnepolsky, Yvonne Geburzky und Dr. Andreas Latz.

Auch meinen guten Freunden aus der Studienzeit danke ich sehr. Allen voran Andreas, Thilo und Thomas, ich bin froh und stolz die Zeit mit euch verbracht haben zu können. Philip und vor allem Simone, euch danke ich ganz besonders. Nicht nur als Büronachbarn, sondern als Freunde habt ihr stets meinen Horizont bereichert, mir zur Seite gestanden und mit mir gelacht. Danke dafür!

Ich wünsche Euch Allen nur das Beste!

Danke, Claudius

Duisburg, den 27. Februar 2015



In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern, die am Rande des Wissens hie und da einen Kiesel aufheben, während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren Augen erstreckt.

Isaac Newton